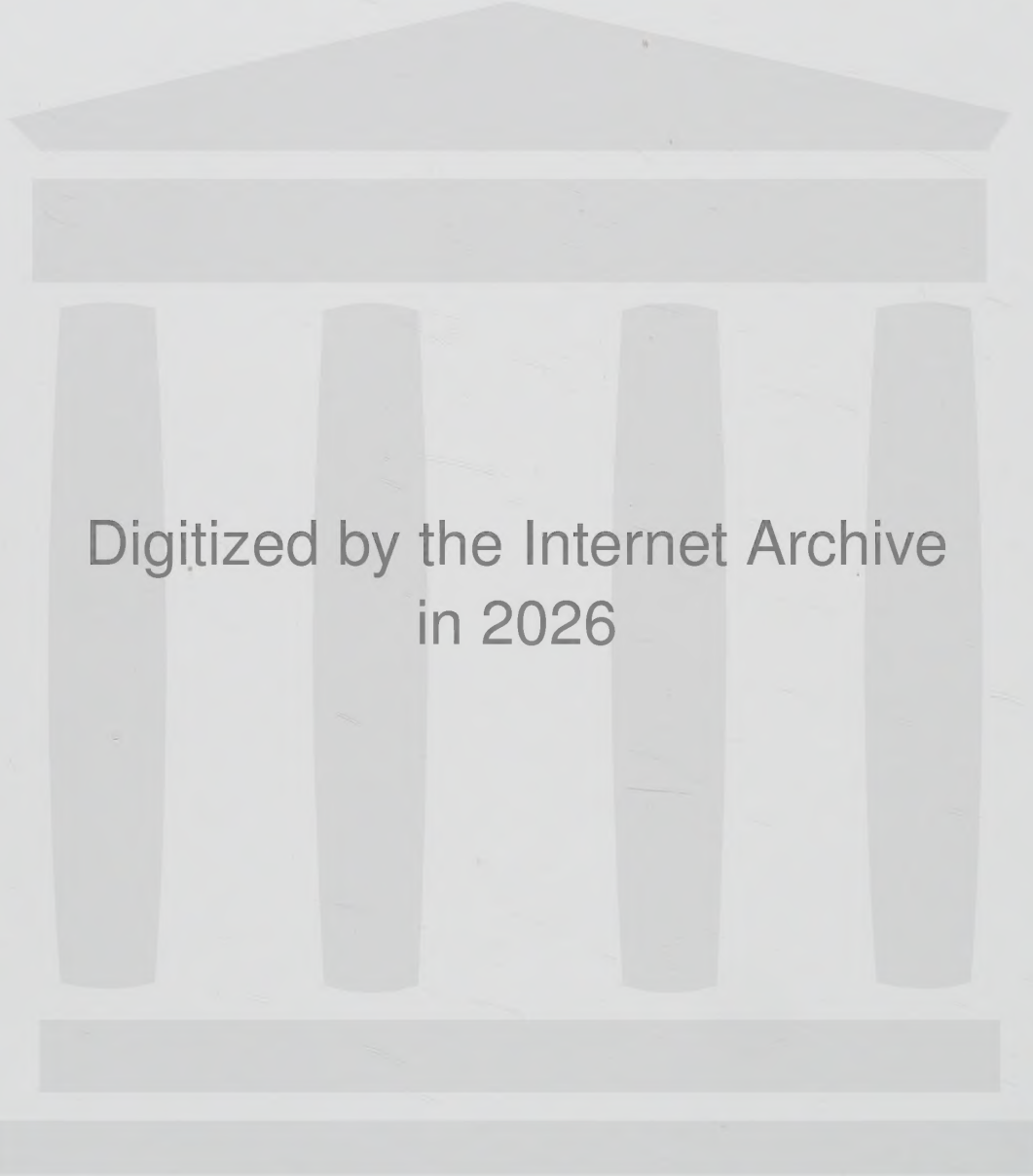


Frankfurt 9m 1968

H Schnierle



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545303_0041

Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

Der Dekan: Professor Dr. J. Stauff

1. Berichterstatter: Professor Dr. W.Ried
2. Berichterstatter: Professor Dr. Th.Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1967

Nucleophile Substitution organischer Halogenide
mit Alkinaten.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Helmuth Schnierle
aus
Düdelnheim/Oberhessen

Frankfurt am Main

1967

Einzelne Abtheilungen des Institutes
als Abtheilungen.

Die Abtheilungen des Institutes
sind in drei Abtheilungen
unterteilt.

Die Abtheilungen des Institutes
sind in drei Abtheilungen
unterteilt.

Die Abtheilungen des Institutes
sind in drei Abtheilungen
unterteilt.



Vorstand des
Instituts
Prof. Dr.
Prof. Dr.
Prof. Dr.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s .

	Seite
Theoretischer Teil	3
Aufgabenstellung	4
Beschreibung der Ausgangskomponenten	5
I Die Acetylenkomponente	5
II Cyanurchlorid	5
III Die Halogenmethane	8
Reaktionen von Cyanurchlorid mit Acetylen- verbindungen.	10
I Cyanurchlorid und Acetylen	10
II Cyanurchlorid und Diacetylen	12
III Cyanurchlorid und Phenylacetylen	12
IV Cyanurchlorid und Hexin	22
Versuche dreifach äthiniertes s-Triazin auf anderem Weg darzustellen	23
I Trimerisationsversuche mit geeig- neten Nitrilen	23
1) Propiolsäurenitril	25
2) α, β -Dichlor- und α, β -Dibrom- propionitril	25
3) Brenztraubensäurenitril	26
II Tricyanotriazin und Phenylacetylen	26
Zusammenfassung	27
Versuche mit Halogenmethanen	29
Monohalogenmethan mit Phenylacetylen	30
Dihalogenmethan mit Phenylacetylen	34
Trihalogenmethan mit Phenylacetylen	34
Tetrachlorkohlenstoff mit Phenylacetylen	35
Zusammenfassung	42

	Seite
Anhang	
Grignard-Verbindungen und Sauerstoff	43
Experimenteller Teil	44
1) 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazin	45
2) Diels-Alder-Addukt	47
3) 2,4-Diphenyläthynyl-6-äthoxy-triazin	48
4) 2,4-Dihexinyl-6-chlortriazin	48
5) 1-Phenylpropin(mit Li-Salz)	49
6) 1-Phenylpropin(mit Grignard-Verb.)	49
7) Tetrachlorkohlenstoff mit Li-Phenylacetylid	50
8) Diphenyldiacetylen	52
a) Diphenyl	52
10) Quaterphenyl	52
Literaturverzeichnis	53

T H E O R E T I S C H E R - T E I L

A u f g a b e n s t e l l u n g .

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden:

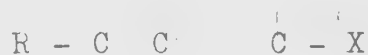
- a) die Chloratome am 2,4,6-Trichlortriazin-(1,3,5) (Cyanurchlorid) mit Alkinaten zu substituieren und so zu dreifach äthinierten s-Triazinen zu gelangen,
- b) durch geeignete andere Substitutions- oder Cyclisierungsreaktionen, das gleiche Ziel zu erreichen,
- c) durch nucleophile Substitution der Chloratome an Halogenmethanen schließlich mehrfach äthinierte Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

Beschreibung der Ausgangskomponenten.

I Die Acetylenkomponente.

Acetylen ist eine schwache Säure und bildet in nichtwässrigen Lösungsmitteln Metallsalze, die bei Äthinierungsreaktionen eingesetzt werden. Das dabei entstehende Acetylenanion ist als nucleophiles Agens zu Substitutionsreaktionen befähigt.

Zur Herstellung einer neuen Acetylenverbindung kann demnach ein an einem gesättigten C-Atom gebundenes Halogenatom durch Acetylen ausgetauscht werden. Es handelt sich um einen Angriff des nucleophilen Acetylids an der Stelle kleinster Elektronendichte.



Die Stabilisierung des Primärproduktes erfolgt durch Abspaltung des Halogenids, das von dem umgebenden Lösungsmittel solvatisiert und schließlich von der Kationkomponente des Acetylids neutralisiert wird.

Die Substitution von Halogen durch Acetylid kann formal als Beispiel einer S_N2 -Reaktion verstanden werden.

II Das Cyanurchlorid. (1)

Seine Darstellung geschieht aus Chlorcyan durch Trimerisierung mit Chlorwasserstoff:



(1) V.L. Mur, Uspechi chim, Engl. Übersetzung
Russian Chemical Reviews, 33, Nr.2 (1964)
S. 92-103

Die Reaktivität von Cyanurchlorid ist vergleichbar mit der von Oxychloriden⁽²⁾ oder Säurechloriden⁽³⁾ von Carbonsäuren. Sie wird bestimmt durch die spezifische Ringstruktur, einem sechsgliedrigen cyclischen System, bestehend aus je drei abwechselnd stehenden C- und N-Atomen mit wechselnd einfacher und doppelter Bindung. Der Aufbau ist ähnlich dem Benzolring. Was das Triazin jedoch von den Eigentümlichkeiten des aromatischen Benzolsystems unterscheidet, ist die Anwesenheit der freien Elektronen an den Stickstoffatomen.

Die gesteigerte Elektronendichte an den Stickstoffatomen gegenüber den Kohlenstoffatomen (berechnete relative Werte von 1,179 und 0,821 an Stickstoff und Kohlenstoff⁽⁴⁾) vermindert die Stabilität des Systems.

Das Triazin ist nicht in der Lage, elektrophile Substitutionsreaktionen wie Nitrierung oder Sulfonierung einzugehen.

Cyanurchlorid reagiert aber nach Friedel-Crafts, Wurtz und Grignard unter Bildung von Aryl- und Alkyltriazinen.

Die verminderte Elektronendichte an den C-Atomen erklärt auch die große Beweglichkeit der Halogenatome im Cyanurchlorid.

Der Ersatz von einem oder zwei Chloratomen durch elektronengebende Gruppen kann jedoch die Elektronendichte an den Triazinkohlenstoffatomen ansteigen lassen und dadurch die Aktivität der verbleibenden Chloratome herabsetzen.

(2) K. Matsui u. I. Sakamoto, J. Soc. Org. Synth. Chem., Japan, 13, 175 (1960)

(3) H. E. Pierz-David, J. Soc. Dyeers and Colourists, 53, 424 (1937)

(4) D. W. Davies, Trans. Faraday Soc., 51, 449 (1955)

So beobachteten J.R.Dudley und Mitarbeiter (5), daß zum Beispiel nach Ersetzen von einem oder zwei Chloratomen durch Alkoxygruppen die C-Cl-Bindung stabiler wird und damit das verbleibende Chlor inaktiver.

Ersatz eines Chloratoms im Cyanurchlorid durch eine Cyanogruppe vermindert die Aktivität der verbleibenden Cl-Atome nicht. So kann das 2,4,6-Tricyanotriazin-(1,3,5) erhalten werden, das aber sehr leicht, in der Kälte schon mit Alkohol, hydrolysiert (6,7).

Cyanurchlorid geht vor allem Substitutionen mit nucleophilen Reagentien ein. Im Gegensatz zum Triazin selbst sind Ringspaltungsreaktionen nicht charakteristisch für Cyanurchlorid. Additionsreaktionen sind nahezu unbekannt.

Obwohl viele Reaktionen, die Substitution am Cyanurchlorid bewirken, beschrieben wurden, ist bisher wenig über den Verlauf und den Mechanismus der Reaktionen ausgesagt worden. Nur in wenigen Fällen wurde gezeigt, daß die Hauptreaktion von Cyanurchlorid mit nucleophilen Reagentien nach einem S_N2 - Mechanismus verläuft (8).

(5) J.R.Dudley, J.T.Thurston, F.C.Schaefer, D.Holm-Hansen, F.C.Hull, and P.Adams, J.Am.Chem.Soc., 73, 2986 (1951)

(6) E.Ott, Ber., 52, 658 (1919)

(7) W.Ried und A.Göbel, Org.chem.Inst.Frankfurt, Dissertation 1967, noch unveröffentlicht.

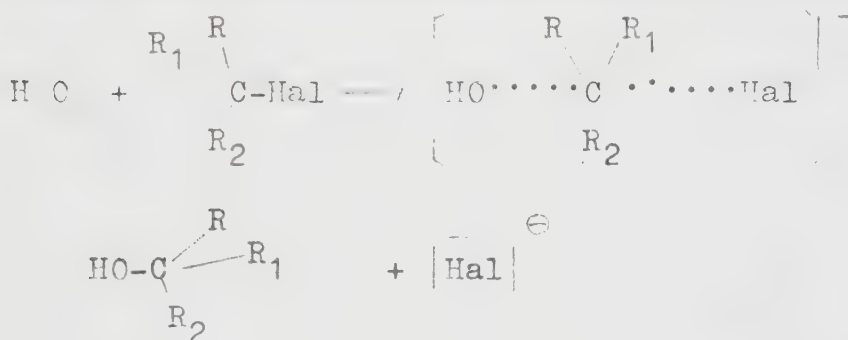
(8) M.Goi, J.Soc.Org.Synth.Chem., Japan, 18, 327 (1960)

III Die Halogenmethane.

Die C-Halogenbindung ist eine polare Atombindung, ihr negativer Pol ist das Halogenatom.



Die Halogenmethane sind daher wie alle Halogenkohlenwasserstoffe der nucleophilen Substitution zugänglich. Das sei am Beispiel der alkalischen Verseifung gezeigt. Dem elektronenärmeren Kern (nucleus) nähert sich das nucleophile Agens mit seiner negativen Ladung von der dem Halogenatom abgewandten Seite⁽⁹⁾.



Die C-Halogenbindung wird bei der Stabilisierung heterolytisch gespalten, das Cl-Atom nimmt das bindende Elektronenpaar mit. Es erfolgt dabei ein Umlappen der drei übrigen Valenzen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$, also mit steigendem Ionenradius zu.

Aus Chlormethan entsteht so das Methanol. Im Dichlormethan verläuft die Substitution schon schwieriger, sie führt aber schließlich zum Formaldehyd. Beim Chloroform entsteht unter α -Eliminierung das Dichlorcarben⁽¹⁰⁾.

(9) Skriptum der Vorlesung von Prof. Th. Wieland, nachgeschrieben von R. Neidhardt, Frankfurt (1966)

S. 55

(10) O. Diels u. W. Ruske, Einf. in die org. Chemie, S. 122f 21. Aufl. 1966, Verlag Chemie

C.K.Ingold u. W.J.Powell⁽¹¹⁾ finden beim Kochen von Tetrachlorkohlenstoff mit Na-Äthylatlösung neben Orthoameisensäureäthylester in geringen Mengen eine Flüssigkeit, von der sie annehmen, daß es vielleicht o-Kohlensäureäthylester ist.

C.S.Marvel und Mitarbeiter⁽¹²⁾ erhalten bei der Umsetzung von Li-butyl und Tetrachlorkohlenstoff ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, das schwer zu trennen ist.

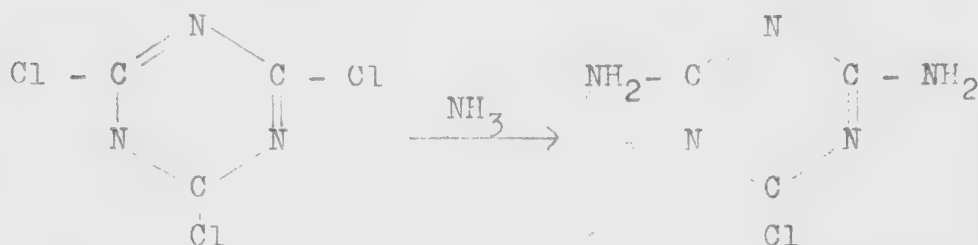
(11) C.K.Ingold u. W.J.Powell,
Soc., 119, 1228 (1921)

(12) C.S.Marvel, F.D.Hager, D.D.Coffman,
J. Am. chem. Soc., 49, 2325 (1927)

Reaktionen von Cyanurchlorid mit Acetylen- verbindungen.

I. Cyanurchlorid und Acetylen.

Viele Äthinierungsreaktionen werden in flüssigem Ammoniak ausgeführt, doch Cyanurchlorid und Ammoniak reagieren schon bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks zu 2-Chlor-4,6-diaminotriazin-(1,3,5)⁽¹³⁾.



Das dritte Chloratom bleibt unter diesen Bedingungen erhalten. Als Reaktionsmedium scheidet flüssiger Ammoniak für uns deshalb aus. Wir stellten die benutzten Metallacetylide zwar in flüssigem Ammoniak her, lösten sie dann aber in Tetrahydrofuran und vertrieben den Restammoniak durch Kochen unter Durchleiten von Stickstoff.

Die in Tetrahydrofuran gelösten Alkaliacetylide (Li- und Na-Salze) reagieren bei -50°C . nicht mit Cyanurchlorid. Es wird stets das eingesetzte Cyanurchlorid quantitativ zurückerhalten.

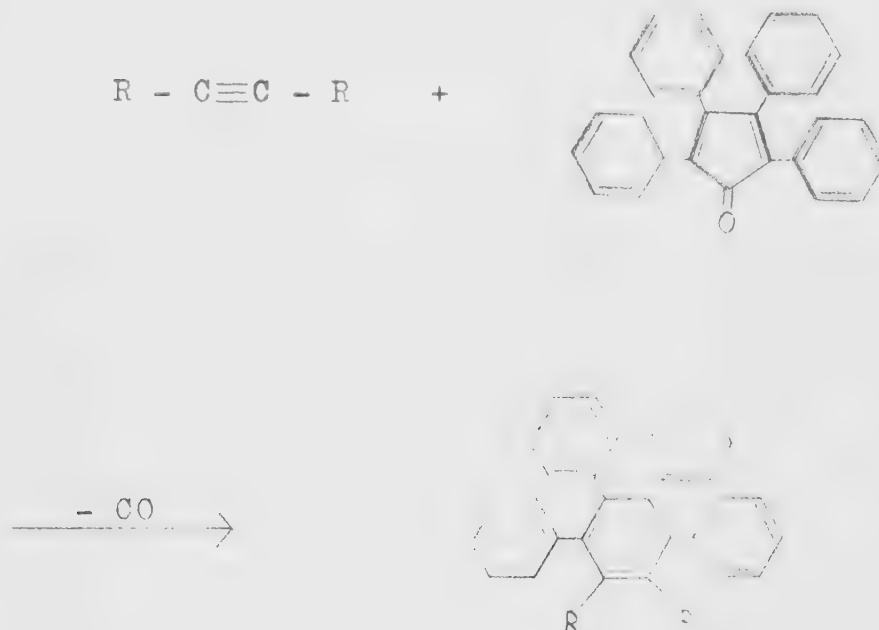
Bei Raumtemperatur können, auch nach tagelangem Rühren unter Durchleiten von Stickstoff und Acetylen und Zusatz von katalytischen Mengen Kupfer oder Kupfer-I-chlorid, nur Ausgangsmaterial, Polymere und beim Aufarbeiten aus Cyanurchlorid entstandene Cyanursäure isoliert werden.

Beim Kochen der Reaktionslösung, ebenfalls unter Stickstoff und Durchleiten von Acetylen, werden dunkelbraune Schmierer erhalten. Sie ergeben auch nach mehrmaliger Säulenfiltration einer Benzollösung über Aluminiumoxyd keine definierten Reaktionsprodukte.

(13) H. Bieling, M. Radüchel, G. Wenzel, H. Bayer, J.pr., (4), 28 (1965), Nr. 5-6, S. 325-340

Zur Untersuchung der schmierigen Reaktionsprodukte bedienen wir uns einer einfachen Methode.

Die Acetylendreifachbindung bildet sehr leicht Diels-Alder-Addukte. Mit Tetraphenylcyclopentadienon Tetracyclon, zum Beispiel entstehen tetraphenylierte Benzolderivate unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd.^(14,15)



Man kann die Reaktion erkennen, indem man mit einem Dräger-Röhrchen eine CO-Entwicklung feststellt.

Die Rohprodukte aus der Reaktion von Cyanurchlorid mit Acetylen brachten mit Tetracyclon keine Umsetzung. Am Prüfröhrchen konnte kein Kohlenoxyd festgestellt werden.

Bei Versuchen, das nach A. Ostrogovich dargestellte 6-Chlor-2,4-diäthyltriazin-(1,3,5)⁽¹⁶⁾ mit überschüssigem Li-acetylid umzusetzen, wurde stets die Ausgangssubstanz zurückgehalten.

(14) W. Diltthey u. F. Quint, J. prakt. Chem., 128, 139 (1930)

(15) J. J. Dudkowski u. E. J. Pecker,
J. Org. Chem., 17, 201-206 (1952)

(16) A. Ostrogovich, Ch. Z., 36, 739 (1912)

Trotzdem bekannt war, daß Cyanurchlorid mit flüssigem Ammoniak zu 6-Chlor-2,4-diaminotriazin reagiert, wurde ein Versuch mit überschüssigem Li-acetylid in flüssigem NH_3 als Lösemittel ausgeführt, um das dritte Chloratom durch den Äthynylrest zu substituieren. Das erhaltene weiße Produkt war im IR-Spektrum identisch mit dem, das aus einem Blindversuch mit Cyanurchlorid und flüssigem Ammoniak gewonnen wurde, dem 6-Chlor-2,4-diaminotriazin.

II Cyanurchlorid und Diacetylen.

Das Diacetylen⁽¹⁷⁾ ist als hochreaktive bifunktionelle Verbindung bekannt. Wir fanden jedoch bei seiner Umsetzung mit Cyanurchlorid unter den von uns gewählten Bedingungen kein eindeutiges Reaktionsprodukt.

III Cyanurchlorid und Phenylacetylen.

Wir versuchten zuerst das Cyanurchlorid in Phenylacetylen gelöst direkt zur Reaktion zu bringen. Diese Versuche brachten zwar nach längerem Kochen unter Zusatz von katalytischen Mengen Kupfer oder Kupfer-I-chlorid eine schwache HCl-Entwicklung; aus den entstandenen Schmierern konnte jedoch, neben nicht umgesetzten Ausgangsstoffen, kein Substitutionsprodukt erhalten werden.

Bei Umsetzungen von Cyanurchlorid mit der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung erhielten wir schmierige Produkte, aus denen neben den Ausgangsstoffen, zwei kristalline Substanzen in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden konnten:

a) Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 85°C .

Das IR-Spektrum sprach für ein völlig symmetrisches Molekül, zeigte daher auch keine Acetylenbande.

(17) R.J. Tedeschi and A.E. Brown,

J. Org. Chem., 29, 2051-53 (1964)

Der niedrige Schmelzpunkt lässt den schluß zu, daß es sich hier um kein Umsetzungsprodukt mit Cyanurchlorid ($F=146^{\circ}\text{C}$) handelt.

Für eine Elementaranalyse reichte die Substanz nicht aus. bei späteren Versuchen konnte jedoch gezeigt werden, daß es sich hier um Diphenyldiacetylen handelt. (Siehe auch Anhang).

b) Der zweite Stoff war schwach gelb gefärbt und schmolz bei 300°C . unter Zersetzung. Die Elementaranalyse ergab für C, H, N folgende werte:

C = 52,29 %

H = 3,73 %

N = 20,30 %

Ein eindeutiges Reaktionsprodukt läßt sich daraus nicht bestimmen. Ein Rest von über 20% außer C, H und N zeigt jedoch, daß es sich nicht um ein dreifach mit Phenylacetylen substituiertes Triazin handeln kann. Das IR-Spektrum enthält keine Acetylenbande und mit Tetracyclon erhitzt, zeigt der Stoff keine Reaktion. Für weitere Untersuchungen reichte die Substanz nicht aus.

Die Reaktion von Cyanurchlorid mit dem Li-Salz des Phenylacetylen brachte bei Temperaturen unter 0°C . überwiegend Ausgangsstoffe und beim Kochen dunkelbraune Harze.

Erst ein Versuch, bei dem die Reaktionspartner bei -50°C . vereinigt wurden, das Reaktionsgemisch dann aber bei Zimmertemperatur einige Tage stehen blieb, brachte Erfolg.

Aus dem zunächst noch öligen Reaktionsprodukt wurde nach mehrmaliger Säulenfiltration der benzolischen Lösung über Al_2O_3 und fraktionierter Kristallisation aus Benzol/Benzin, neben unveränderten Ausgangsmaterialien und Polymeren, in etwa 12%iger Ausbeute ein, in fast farblosen Nadeln kristallisierender Stoff erhalten, der bei 169°C . schmilzt.

Die Substanz verfärbt sich beim Stehen am Licht und an der Luft bald rotbraun.

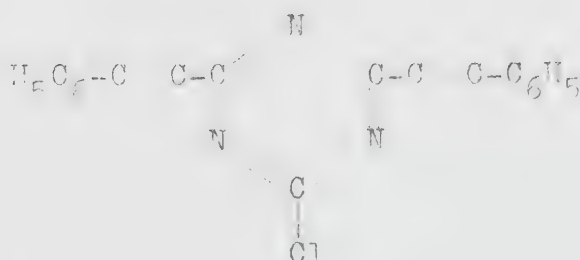
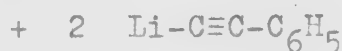
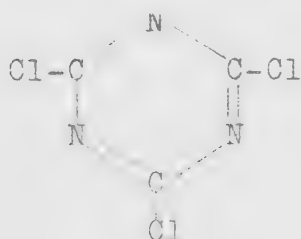
Die Summenformel von $C_{19}H_{10}N_3Cl$ ergibt sich aus der Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 73,10 %	C = 73,30 %
H = 3,09 %	H = 3,02 %
N = 12,90 %	N = 12,89 %
Cl = 10,88 %	Cl = 10,09 %

Das Molekulargewicht wird berechnet zu 325,74 , gefunden wurde nach der kryoskopischen Methode 334.

Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} .

Alle diese Tatsachen entsprechen dem 2,4-Diphenyl-äthynyl-6-chlortriazin-(1,3,5). Im Cyanurchlorid sind demnach zwei Chloratome durch Phenylacetylen substituiert worden. Das dritte Chloratom ist erhalten geblieben.



Das 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazin-(1,3,5) ergibt in siedendem Xylol mit Tetraphenylcyclopentadienon bei etwa 50-stündiger Reaktionszeit ein zweifaches Diels-Alder-Addukt in nahezu quantitativer Ausbeute.

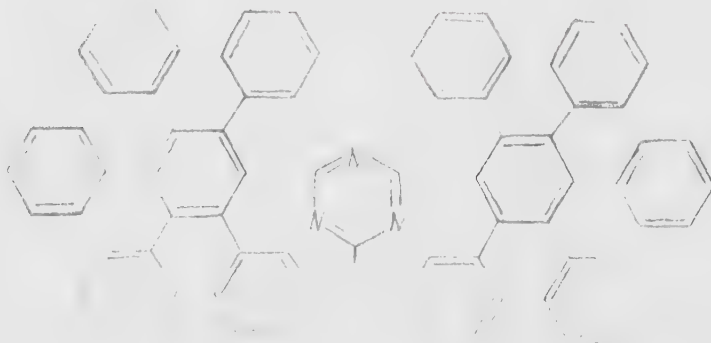
Das Reaktionsprodukt hat einen Schmelzpunkt von 416°C . Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

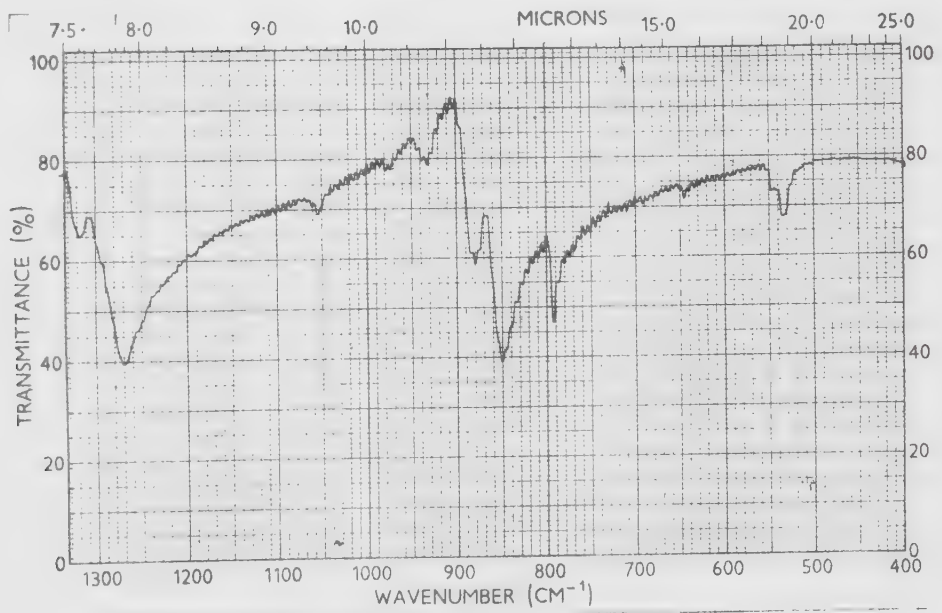
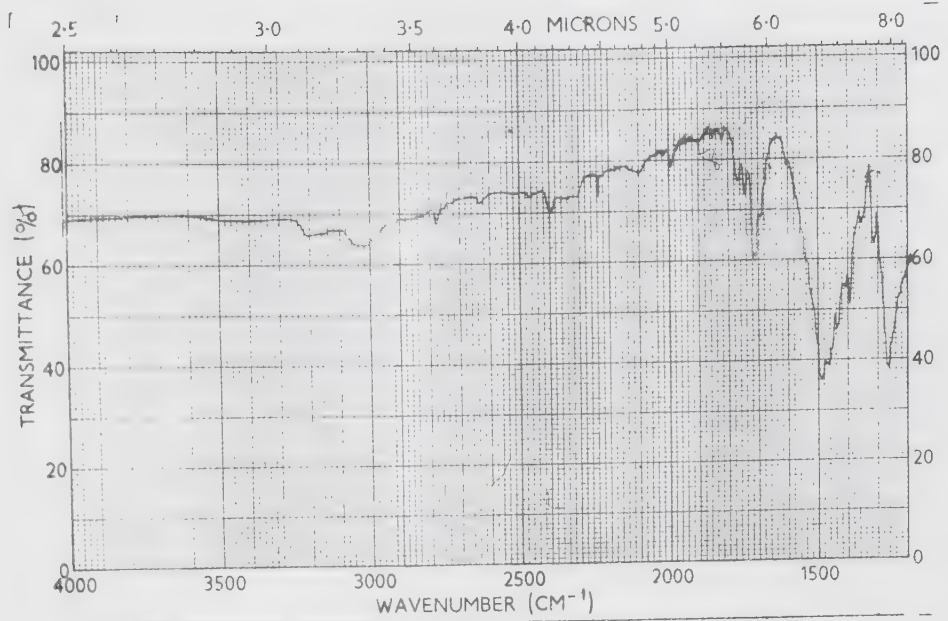
Ber.:	Gef.:
C = 87,56 %	C = 87,70 %
H = 4,90 %	H = 5,02 %
N = 4,08 %	N = 4,05 %
Cl = 3,44 %	Cl = 3,32 %

Daraus errechnet sich eine Summenformel von

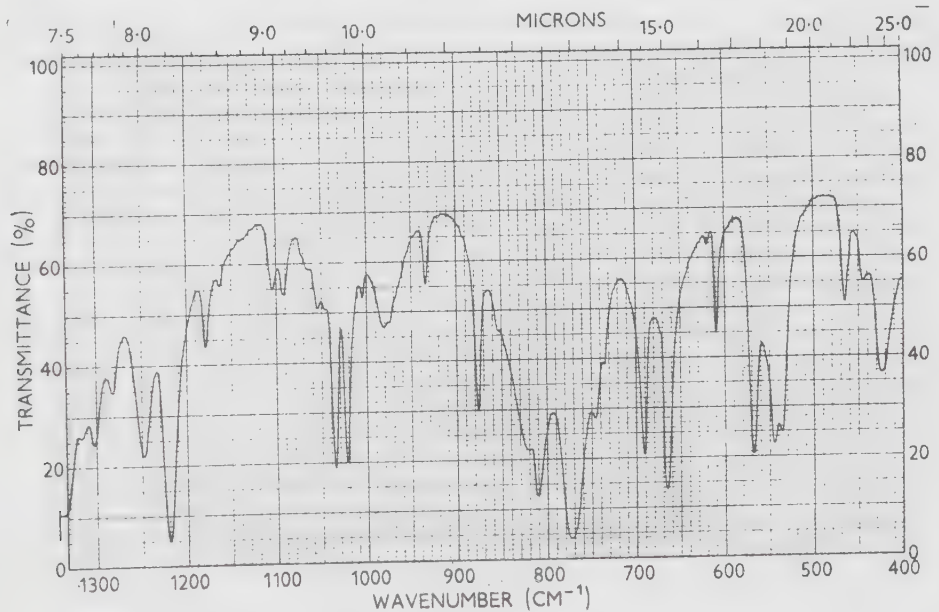
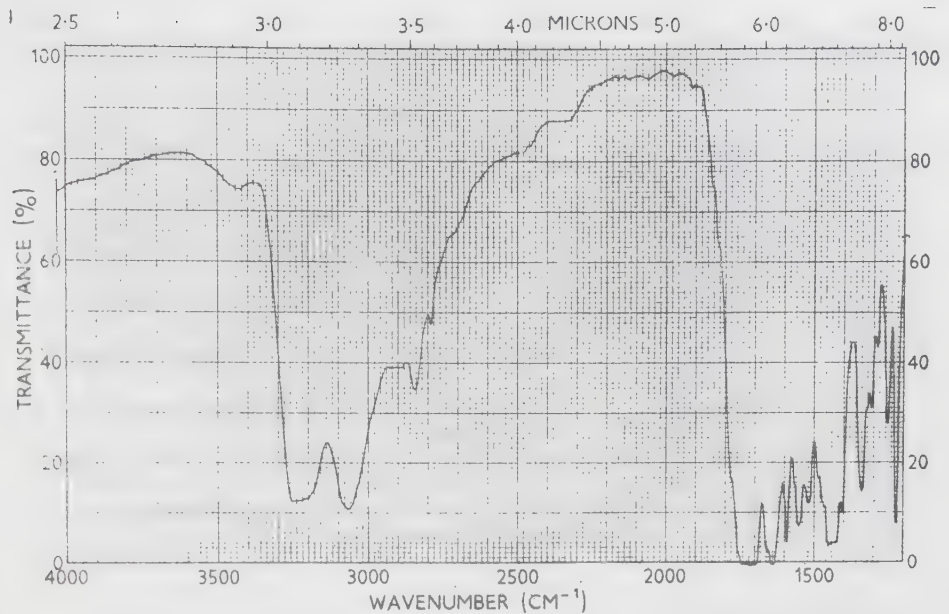


mit einem Molekulargewicht von 1027. Nach der kryoskopischen Methode wird 1074 gefunden.

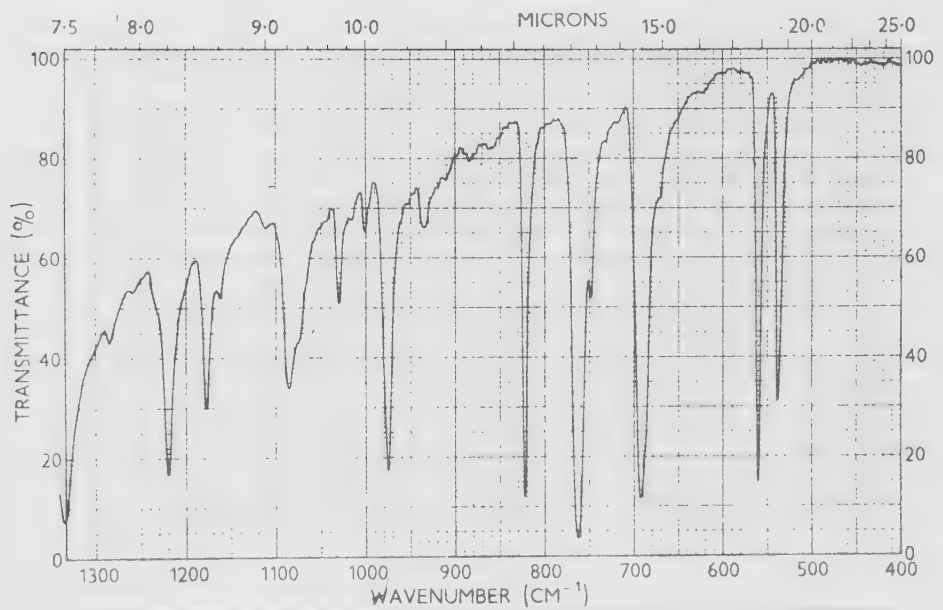
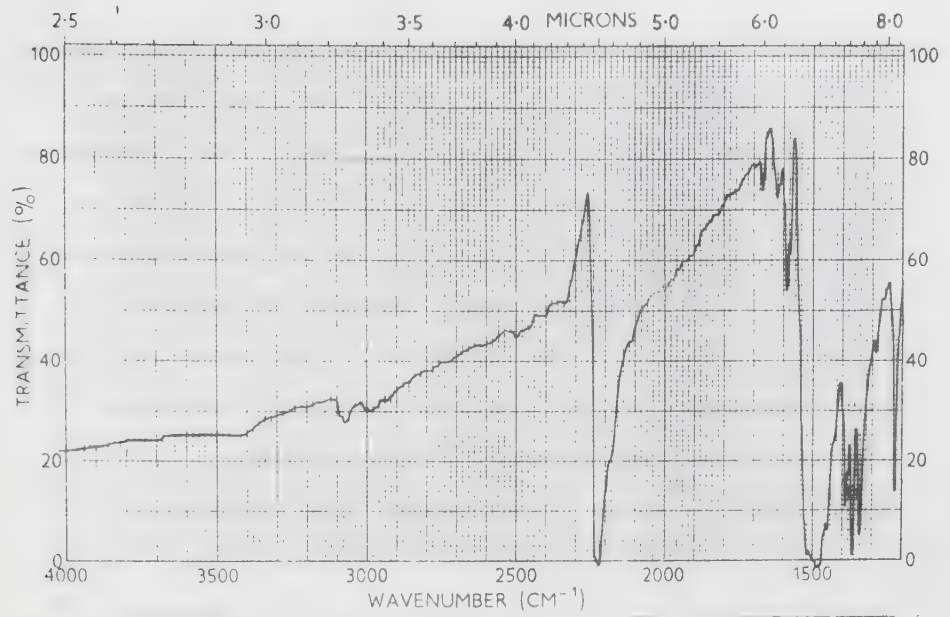




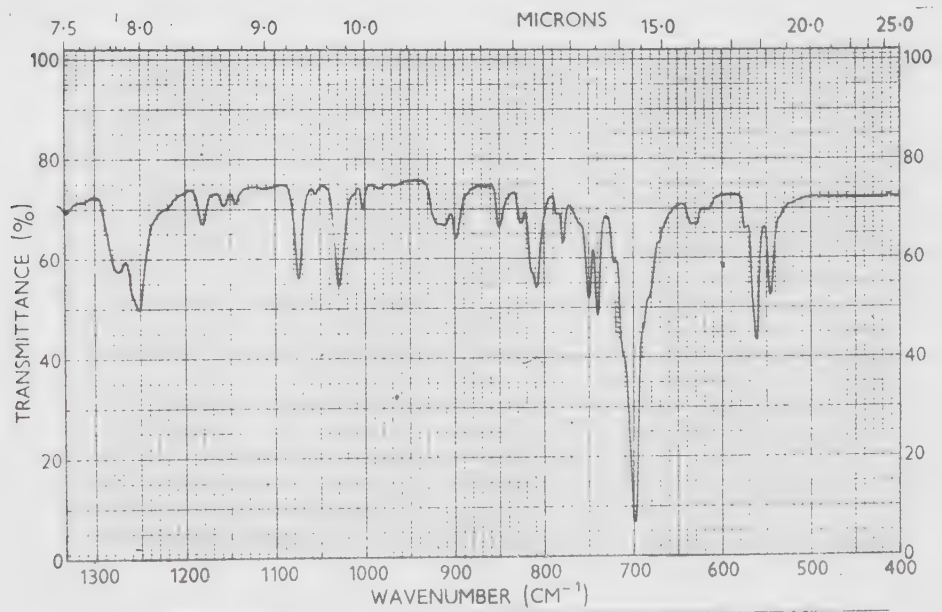
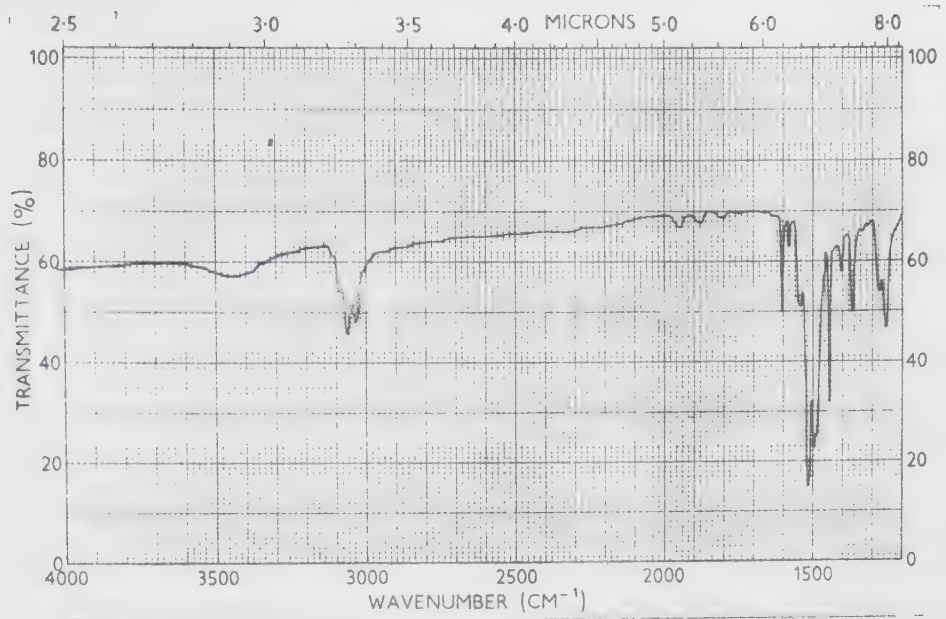
IR-Spektrum: Cyanurchlorid



IR-Spektrum: Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Cyanurchlorid mit der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung. Die Verbindung ist nicht aufgeklärt.



IR-Spektrum: 2,4-Diphenyläthi-
nyl-6-chlor-triazin-(1,3,5).



IR-Spektrum: Diels-Alder-Addukt
aus Tetracyclon mit 2,4-Diphenyl-
äthynyl-6-chlortriazin-(1,3,5).

Das dritte Chloratom im Triazinmolekül ließ sich trotz vielfacher Bemühungen nicht durch den Phenyläthynylrest ersetzen.

Es wurde beispielsweise versucht, Cyanurchlorid mit einem dreifachen Überschuß an Li-phenylacetylid in Tetrahydrofuran unter den verschiedensten Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Es wurde stets 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazin erhalten, allerdings in noch weit geringerer Ausbeute, als bei stöchiometrischem Einsatz der Komponenten. Der Überschuß an Phenylacetylen macht beim Aufarbeiten viel Schwierigkeiten und bringt eine zusätzliche Menge an Polymerprodukten. Aus den begleitenden Harzen konnte kein weiterer definierter Stoff erhalten werden.

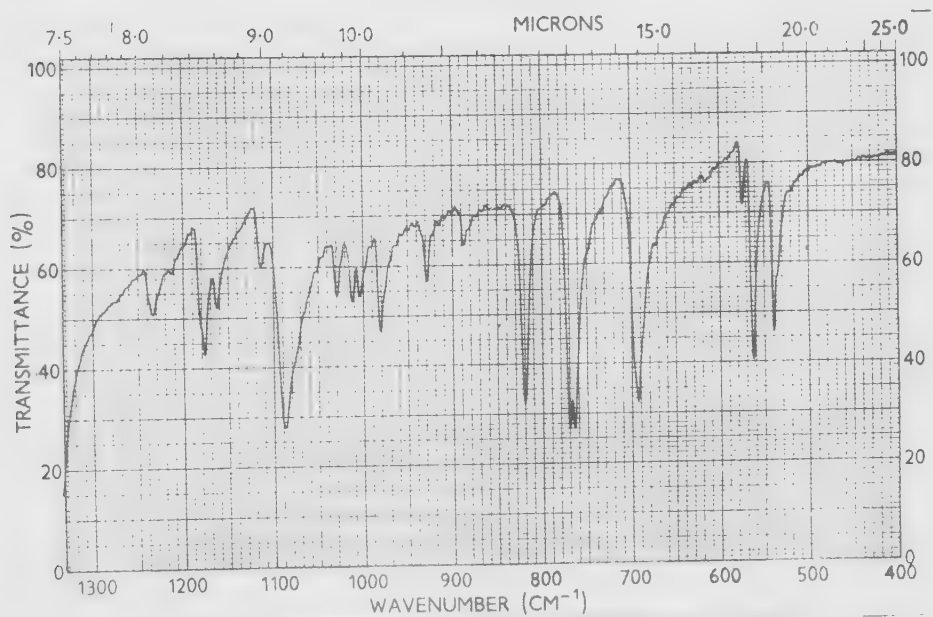
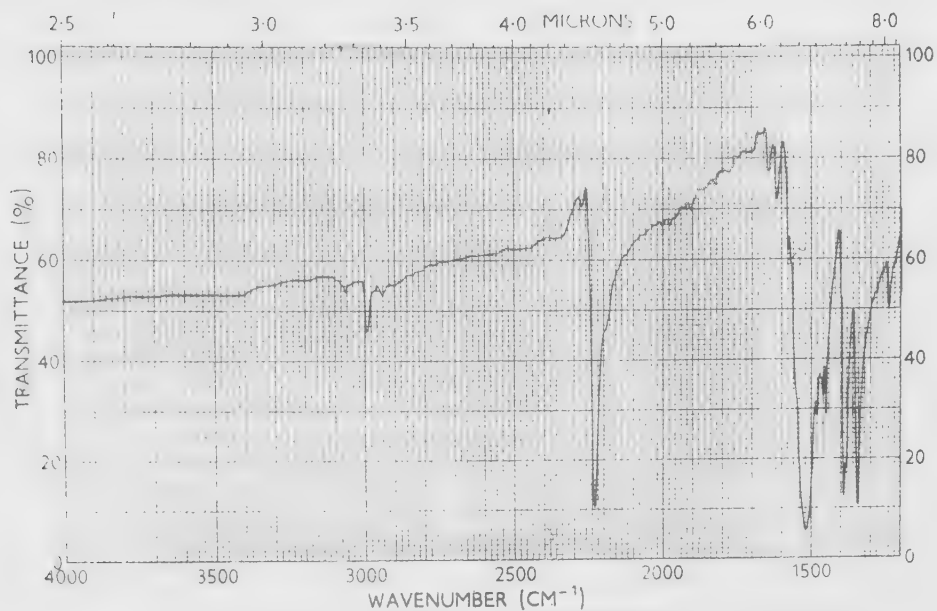
Schließlich wurde das schon zweifach substituierte 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazin nochmals mit überschüssigem Li-phenylacetylid behandelt. Auch hier konnte, neben viel Schmieren, nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

Zum Vergleich wurden wiederum das nach A. Ostrogovich⁽¹⁶⁾ dargestellte 2-Chlor-4,6-diphenyltriazin und das 2-Chlor-4,6-diaminotriazin nach H. Bieling⁽¹³⁾ mit überschüssigem Li-phenylacetylid behandelt. In beiden Fällen wurden ebenfalls die Ausgangsstoffe unverändert wiedergewonnen.

Nach mehrstündigem Kochen von 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazin in Äthylalkohol wurde in geringer Ausbeute ein neuer Stoff isoliert. Die schwach gelb gefärbten Nadeln hatten nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther einen Schmelzpunkt von 135° C.. Die Substanz enthielt kein Chlor mehr.

Die Elementaranalyse enthält außer C, H und N einen Rest von 4,96%, der für Sauerstoff genommen, eine Summenformel von $C_{21}H_{15}N_3O$ ergibt. Diese entspricht genau dem 2,4-Diphenyläthynyl-6-äthoxytriazin-(1,3,5)

Ber.:	Gef.:
C = 77,52 %	C = 77,41 %
H = 44,64 %	H = 4,65 %
N = 12,90 %	N = 12,89 %
O = 4,91 %	Rest = 4,96 %



IR-Spektrum: 2,4-Diphenyläthynyl-
6-äthoxy-triazin-(1,3,5)

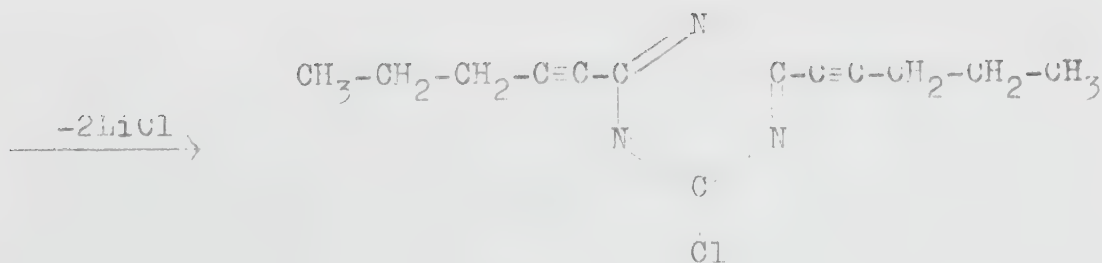
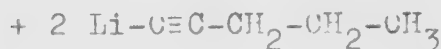
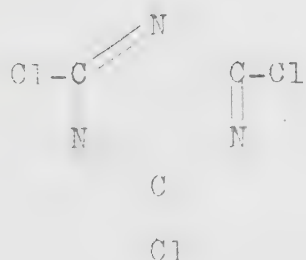
IV Cyanurchlorid und Hexin.

Unter ähnlichen Bedingungen wie mit Phenylacetylen wurde auch versucht, das Li-Salz des Hexins mit Cyanurchlorid zur Reaktion zu bringen. Aus der erhaltenen fast weißen Paste konnte aus drei Ansätzen von je 0,1 Mol nach wiederholter Säulenfiltration der benzolischen Lösung und mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol und Benzol/Petroläther, eine winzige Menge einer kristallinen Substanz vom Schmp. 152-156° isoliert werden. Sie reichte gerade aus für Schmelzpunkt, Beilsteinprobe und C,H,N-Mikrobestimmung. Die Beilsteinprobe war positiv, der Stoff enthielt also noch Chlor.

Die aus der Elementaranalyse errechenbare Summenformel $C_{15}H_{18}N_3$ spricht dafür, daß auch hier zwei Chloratome im Cyanurchlorid substituiert wurden. Der gebildete Stoff kann das 2,4-Dihexinyl-6-chlor-triazin-(1,3,5) sein.

Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 65,32 %	C = 65,69 %
H = 6,57 %	H = 6,63 %
N = 15,23 %	N = 15,48 %
Cl = 12,85 %	Rest = 12,15 %

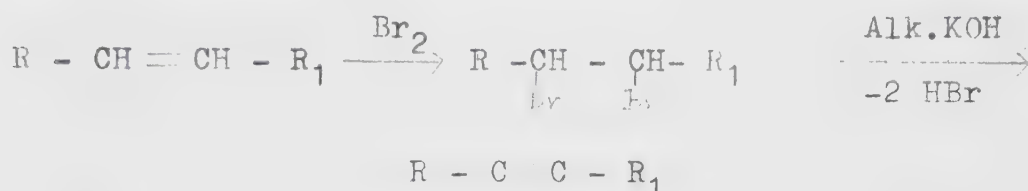


Versuche dreifach äthiniertes s-Triazin auf
anderem Weg darzustellen.

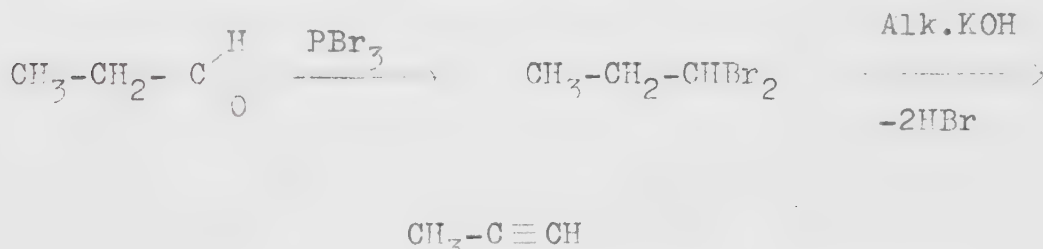
I. Trimerisationsversuche mit geeigneten Nitrilen.

Alkine⁽¹⁸⁾ lassen sich aus vic.- und gem.-Dihalogeniden durch Abspaltung von zwei Molekülen Halogenwasserstoff darstellen.

vicinale Dihalogenide erhält man durch Addition von Halogen an Alkene, daraus dann mit alkoholischer KOH die Alkine.



Die geminalen Dihalogenverbindungen sind durch Einwirkung von PBr_3 oder PCl_3 auf Aldehyde und Ketone darstellbar, hieraus wieder durch Abspaltung von Halogenwasserstoff die Alkine.



Zu s-Triazinen⁽¹⁹⁾ gelangt man durch cyclische Trimerisation von Cyanverbindungen und Nitrilen.



(18) L.F. und M.Fieser, Lehrbuch der org.Chemie, 4.Auflage (1960), S. 90 ff

(19) Ch.Grundmann, G.Weisse, S.Seide, Ann., 577, 77 ff (1952)

Ch. Grundmann und Mitarbeiter konnten auch zeigen, daß die These: "Nitrile, die in Nachbarstellung zur Nitrilgruppe H-Atome enthalten, sind zur Bildung von Triazinen nicht befähigt", zu allgemein gefaßt ist. Sie konnten zum Beispiel das Dichloracetonitril zum 2,4,6-tris-dichlormethyl-triazin-(1,3,5) umsetzen, während sich andererseits das Trimethylelessigsäurenitril unter analogen Bedingungen nicht trimerisieren läßt.

Eine Regel, welches Nitril gut, weniger gut oder überhaupt nicht zum Triazin reagiert, läßt sich anscheinend nicht aufstellen. Das Experiment muß entscheiden.

Für die gesuchte Darstellung von 2,4,6-Triäthynyl-triazin-(1,3,5) bieten sich drei Nitrile zur Trimerisation an:

1) Das Propiolsäurenitril (Cyanacetylen) (22).



Hier zeigt aber obige Formel schon die Möglichkeit einer Konkurrenzreaktion an, zumal die Acetylen-Gruppe aktiver ist als die Cyangruppe. Das Experiment beweist, daß keine der beiden Reaktionsmöglichkeiten verwirklicht wird. Das Propiolsäurenitril zersetzt sich unter den Reaktionsbedingungen der Trimerisation. Es werden nur Harze erhalten.

2) Das α, β -Dichlor- bzw. das α, β -Dibrompropionitril: (23)



(22) Ch. Moureu et M. Bougrand, C.r., 151, 946

(23) Ch. Moureu et R. L. Brown, Bl (4) 27, 904

Es sind vic-Dihalogenverbindungen (siehe oben), aus denen sich nach vollzogener Trimerisation durch HCl- bzw. HBr-Abspaltung die Acetylenverbindung darstellen ließe.

Aus beiden Nitrilen läßt sich weder durch wochenlanges Stehen mit HCl (auch unter Zusatz von AlCl_3) bei Raumtemperatur, noch durch tagelanges Erwärmen auf 60° oder unter Druck im Bombenrohr ein Triazin herstellen. Immer wird eine mehr oder minder braun-gefärbte zähe Masse erhalten. Beim Anspritzen mit Äther erscheinen bei beiden Reaktionsprodukten für kurze Zeit weiße Kristalle, die nach kurzer Zeit wieder zerfließen. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Hydrolyseprodukte des von Ch. Grundmann beschriebenen "Primärproduktes"⁽¹⁹⁾. Die Stoffe wurden noch nicht weiter untersucht.

3) Das Brenztraubensäurenitril ⁽²⁴⁾ $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Hieraus ließe sich nach der Trimerisation mit PCl_3 das gem-Dihalogenid darstellen, woraus nach HCl-Abspaltung die Acetylenverbindung gewonnen werden könnte.

Unter den von E. Ott ⁽²⁵⁾ beschriebenen Bedingungen für Cyanameisensäureester kann aus Brenztraubensäurenitril kein Triazin erhalten werden. Weitere Versuche wurden noch nicht durchgeführt.

II Tricyanotriazin und Phenylacetylen.

wie eingangs erwähnt, spaltet das 2,4,6-Tricyanotriazin schon in der Fälsche mit Alkohol HCN ab und bildet den Triester der Cyanursäure ^(6,7). Es liegt daher nahe, eine HCN-Abspaltung mit dem aciden Wasserstoff des Phenylacetylens zu versuchen. Zu diesem Zweck wird das Tricyanotriazin in überschüssigem Phenylacetylen gelöst und das Gemisch langsam erwärmt.

(24) L. Claisen, Ber., 20, 2196 (1887)

(25) E. Ott, Ber., 52, 661 (1919)

Mehrstündiges Erhitzen auf dem Dampfbad bringt eine Dunkelfärbung, aber keine HCN-Entwicklung. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches werden nur Phenylacetylen, dunkelbraune Harze und Cyanursäure erhalten.

Zusammenfassung.

In insgesamt etwa hundert Versuchen, Cyanurchlorid mit Acetylenverbindungen umzusetzen, konnte von uns kein dreifach alkinylsubstituiertes Triazin erhalten werden.

Acetylen und Diacetylen brachten überhaupt nur Polymere und Cyanursäure. Es kann hier das freie Wasserstoffatom bei unseren Reaktionsbedingungen in die Reaktion eingegriffen haben. Die Cyanursäure ist kaum durch Hydrolyse der Äthynylverbindung entstanden, sondern beim Aufarbeiten durch Hydrolyse von nicht umgesetztem Cyanurchlorid.

Phenylacetylen und Hexin haben kein freies Wasserstoffatom mehr. Sie bieten hier keine Möglichkeit für eine unerwünschte Nebenreaktion. Daß nur zwei der drei Chloratome im Cyanurchlorid substituiert wurden, hat seinen Grund im Inaktiverwerden des dritten Chloratoms, nachdem die beiden anderen substituiert sind⁽⁵⁾. Die geringen Ausbeuten dürften sich, wenn wir unsere Beobachtungen zugrunde legen, zum Beispiel schon durch weiteres Verlängern der Reaktionszeit verbessern lassen. Es ist ferner nicht auszuschließen, daß sich beträchtliche Mengen des gewünschten Reaktionsproduktes beim langwierigen Reinigen in unerwünschte Nebenprodukte umgesetzt haben. Immerhin dauerte die Reindarstellung des 2,4-Diphenyläthynyl-6-chlortriazins aus einem Ansatz ungefähr zwei Wochen. Die vielen durchgeführten Operationen, wie mehrmaliges Säulen über Al_2O_3 oder Umkristallisieren (vor allem mit Al-

kohol) schließen, bei aller Vorsicht, eine Weiterreaktion des gewünschten Stoffes nicht aus. Die große Anzahl von Nebenprodukten bestätigt diesen Schluß. Eine intensive Untersuchung dieser Nebenprodukte kann hier schon weiterhelfen.

Im Rückblick über die Versuche dieser Arbeit erscheint es uns ratsamer, sich bei weiteren Bemühungen zur Darstellung des 2,4,6-Triäthynyltriazins mehr der Trimerisation geeigneter Nitrile zu widmen. Das Propiolsäurenitril eignet sich hier am wenigsten. Es ist durch seine Acetylendreifachbindung zu sehr anfällig für Nebenreaktionen, gerade unter den Reaktionsbedingungen der Polymerisation. Außerdem ist es nicht ganz ungefährlich zu handhaben.

Erfolgversprechend dürften dagegen weitere Bemühungen zur Trimerisation von α, β -Dibrompropionitril oder vielleicht auch Brenztraubensäurenitril sein, um zum 2,4,6-triäthynylsubstituierten s-Triazin zu gelangen.

Versuche mit Halogenmethanen.

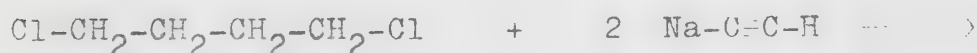
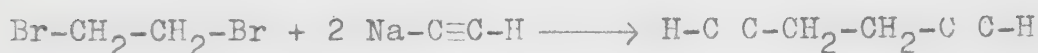
Aus Alkaliacetylid und Alkylhalogeniden lassen sich relativ leicht und oft in guten Ausbeuten Alkine darstellen⁽²⁶⁾:



So haben zum Beispiel K.E.Schulte und K.P.Reiss⁽²⁷⁾, Propin aus Na-acetylid und Methylbromid in 82 %iger Ausbeute erhalten.



Auch Diene lassen sich unter ähnlichen Bedingungen aus Alkaliacetylid und Dihalogenalkanen gewinnen. Äthylenbromid zum Beispiel liefert so Hexadiin-(1,5) oder 1,4-Dichlorbutan das Oktadiin-(1,7)⁽²⁸⁾.



(26) W.Ziegenbein: "Einführung der Äthynyl- und Alkynylgruppe in organische Verbindungen."
Verlag Chemie, 1963, S.10 ff

(27) K.E.Schulte u.K.P.Reiss, Ber., 37, 964 (1954)

(28) M.Kracht u. H.Pasedach, D B P 944 311,
vom 18.2.1955/ 14.6.1956, B A S F
C, 1958, 6392

Im Rahmen unserer Arbeit wollten wir Halogenmethane umsetzen, mit dem Ziel, im Tetrachlormethan alle vier Chloratome durch Acetylengruppen zu substituieren.

In einem Vorversuch setzten wir Li-acetylid mit Tetrachlorkohlenstoff um und erhielten ein flüssiges Reaktionsprodukt. Es zersetzte sich, beim Versuch es zu destillieren, explosionsartig. Für unsere Reaktionen wählten wir deshalb Phenylacetylen als Acetylenkomponente. Wir dürfen hier eher feste Reaktionsprodukte erwarten. Außerdem ist das zweite aktive Wasserstoffatom im Acetylen durch die Phenylgruppe ersetzt, und es kann deshalb nicht in die Reaktion eingreifen. Als Lösungsmittel wählten wir für alle Umsetzungen Tetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran/Äther.

Umsetzungen von Monohalogenmethan mit Phenylacetylen.

Das Methylphenylacetylen oder 1-Phenylpropin wird in über 30%iger Ausbeute gewonnen durch Einwirkung von Methyljodid und Ätzkali auf Phenylacetylen bei 140° (29).

Ch.D.Hurd und Mitarbeiter⁽³⁰⁾ erhalten das gleiche Produkt in etwa 80%iger Ausbeute durch Umsetzen von Phenylaceton mit PCl_5 und anschließender HCl -Abspaltung mit NaOH .

Wir erhalten bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Methyljodid in siedendem Tetrahydrofuran in über 60%iger Ausbeute ebenfalls das Phenylpropin.

(29) J.V.Nef, Ann., 310, 333 (1900)

(30) Ch.D.Hurd u.A.Tockman,
J.org.Chem., 23, 1087 (1958)

An Stelle der Alkalimetallacetylide können in vielen Fällen die Acetylen-Grignard-Verbindungen eingesetzt werden. In den einzelnen Fällen entscheidet erst das Experiment, welches Reagenz vorzuziehen ist. Im Allgemeinen sind die Magnesium-Halogenid-Verbindungen allerdings weniger aktiv, als die Alkali-Verbindungen. Nach Ziegenbein verhalten sich die Magnesium-Halogenid-Verbindungen der Acetylene gegenüber Akyhalogeniden fast immer indifferent⁽³¹⁾.

Wir versuchten Phenylacetylen-MgBr mit Methyljodid zur Reaktion zu bringen.

Unter Kühlung mit Eiswasser wurde zur Phenylacetylen-Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran Methyljodid getropft. Bei Zimmertemperatur rührte das Reaktionsgemisch 48 Stunden. Anschließend kochten wir zehn Stunden auf dem Wasserbad.

Wir erhielten nach der Destillation in etwa 60% iger Ausbeute (bezogen auf Methyljodid) ein Reaktionsprodukt vom Siedepunkt $Kp_{11} = 69^{\circ}$. (Lit.: Phenylpropin $Kp_{11} = 69-70^{\circ}$ (32)).

Das Reaktionsprodukt ergab mit Tetracyclon in siedendem Xylol unter CO-Abspaltung ein Diels-Alder-Addukt vom Schmelzpunkt $P = 280^{\circ}$ (Lit.: $P = 284^{\circ}$ (33)).

Elementaranalyse

Ber.:	Gef.:
C = 94,04 %	C = 93,99 %
H = 5,96 %	H = 6,00 %

Das Phenylacetylen-Magnesiumbromid verhielt sich keineswegs indifferent gegenüber Methyljodid. Wir erzielten fast die gleichen Ausbeuten wie mit dem Li-Salz.

(31) W. Ziegenbein: "Einf. der Äthiny- und Alkiny-Gruppe in org. Verb.". S. 130

(32) Beilstein, 5, 514, II, 408

(33) J. J. Dudkowski und E. J. Becker,
J. org. Chem., 17 (1952) 201-206

Der Destillationsrückstand obiger Umsetzung (etwa 20% bezogen auf Phenylacetylen) kristallisierte nach dem Abkühlen in langen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Alkohol/Wasser erhielten wir weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 85°C .

Das IR-Spektrum läßt auf einen sehr symmetrischen Aufbau der Verbindung schließen. Es ist identisch mit dem Spektrum der Substanz, die wir in Spuren bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Phenylacetylen-MgBr gewonnen haben. Es kann sich dabei nur um ein Umsetzungsprodukt des Phenylacetylen handeln.

A. Behal und Ch. Moureu⁽³⁴⁾ erwähnen einen unveröffentlichten Versuch, in dem sie bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Phenylacetylen-Grignard-Verbindung Diphenyldiacetylen erhalten haben. Sie erwähnen nur diese Tatsache, nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen sind nicht beschrieben.

Die Elementaranalyse berechnet auf Diphenyldiacetylen ergibt Übereinstimmung:

Ber.:	Gef.:
C = 95,01 %	C = 94,90 %
H = 4,99 %	H = 5,13 %

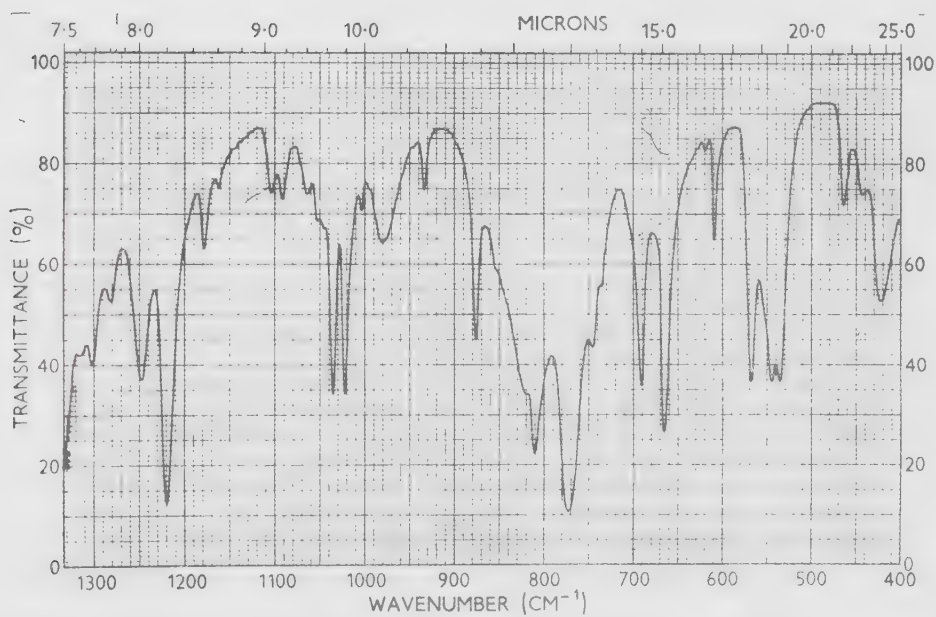
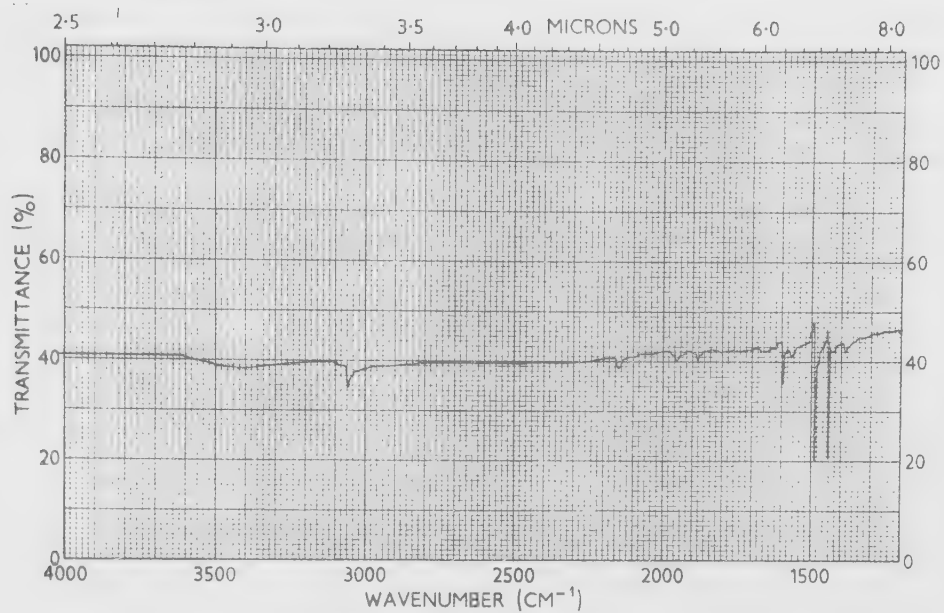
Der Vergleich mit auf anderem Weg dargestellten Diphenyldiacetylen beweist die Identität. Nach der Umsetzung mit Tetracyclon finden wir das von W. Dilthey und Mitarbeitern⁽³⁵⁾ beschriebene Monoaddukt, das 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-tolan-(1). $F = 258^{\circ}\text{C}$.

Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 94,59 %	C = 94,96 %
H = 5,41 %	H = 5,38 %

(34) Ch. Moureu, A. Ch., (8) 7, 545

(35) W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs, Ber., 68, 1159 (1935)



IR-Spektrum: Diphenyldiacetylen.

Über Versuche mit Grignard-Verbindungen und Sauerstoff wird in einem Anhang noch berichtet.

Phenylacetylen und Dihalogenmethan.

Unter verschiedenen Bedingungen versuchten wir Dichlor- und Dibrommethan, sowohl mit der Lithiumverbindung, als auch mit der Grignardverbindung des Phenylacetylens zur Reaktion zu bringen. In der Kälte erhielten wir keine Reaktion. Bei Zimmertemperatur und in der Wärme wurden Harze erhalten. Die Lösungen der Reaktionsprodukte zeigten eine bläuliche Fluoreszenz. Ein definiertes Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden. Wir können hier die Versuche von G.F.Hennion und E.P.Bell⁽³⁶⁾ bestätigen. Sie erhielten bei der Umsetzung von Methylenbromid mit Natriumbutylacetylid in flüssigem Ammoniak keine Reaktion und mit Hexinyl-Lithium und Methylenbromid nur Harze. C.S.Marvel und Mitarbeiter⁽³⁷⁾ erhielten bei der Umsetzung von Lithium-butyl mit Dijodmethan neben viel Harzen nur Spuren unsauberer Nonans.

Phenylacetylen und Trihalogenmethan.

Bei Umsetzungen von Chloroform, Bromoform und Jodoform mit Lithium-Phenylacetylen und der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung erhielten wir nur zähe schwarzbraune Schmierer. Extrakte mit Petroläther und Alkohol zeigten eine bläuliche Fluoreszenz, lieferten aber nur dunkelbraune amorphe Pulver. Sie wurden nicht weiter untersucht. Die hier zu erwartende Bildung von Carbenen erweitert noch die Möglichkeit von Nebenreaktionen.

(36) G.F.Hennion und E.P.Bell,
J.Am.chem.Soc., 65, 1847 (1943)

(37) C.S.Marvel, F.D.Hager, D.D.Coffman
J.Am.chem.Soc., 49, 2323 (1927)

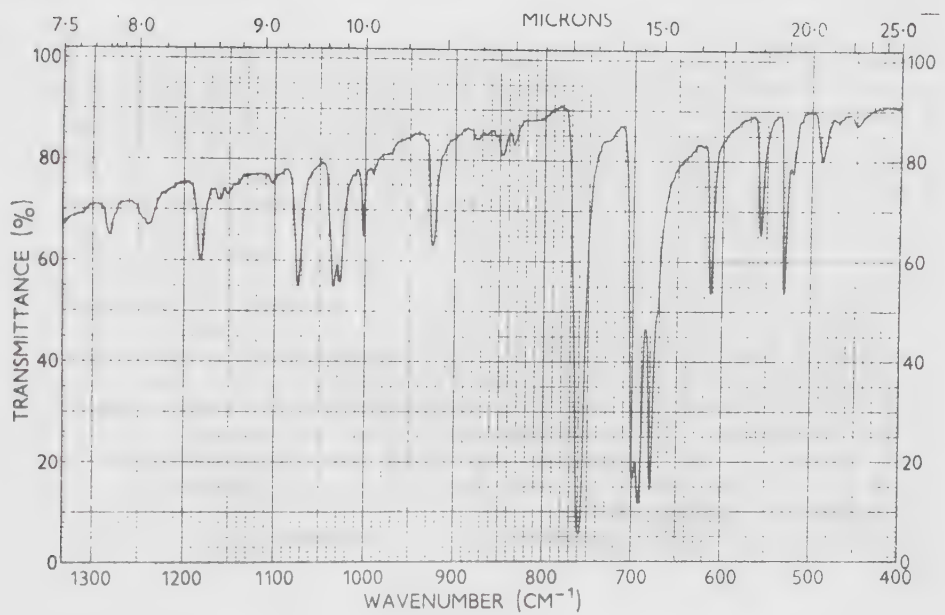
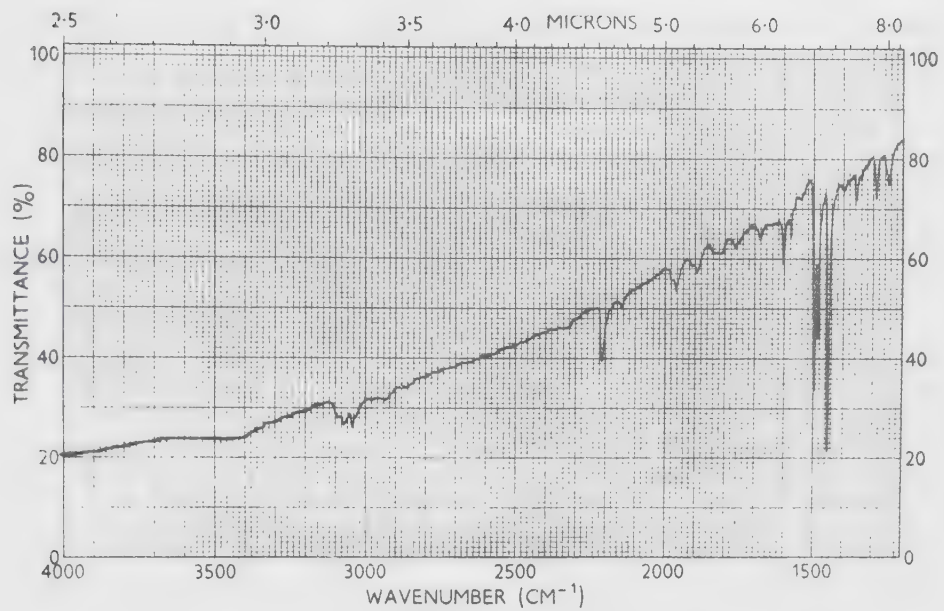
Tetrachlorkohlenstoff und Phenylacetylen.

Unsere Hauptmühe galt der Untersuchung der Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit den Metallsalzen des Phenylacetylen.

In der Kälte (bei -50°C) reagieren das Lithiumsalz und die Grignardverbindung des Phenylacetylen nicht mit Tetrachlorkohlenstoff. Vereinigt man jedoch die Reaktionskomponenten in der Kälte und läßt dann, nach Zugabe katalytischer Mengen Cu-I-chlorids , das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen, so verschwindet langsam das weiße Metallsalz des Phenylacetylen. Das Gemisch färbt sich über gelb nach braun. Nach etwa 48-stündigem Rühren bei Raumtemperatur arbeitet man die Reaktionslösung auf. Extrakte mit Petroläther oder Alkohol aus dem dunkelbraunen Öl zeigen eine gelbgrüne prächtige Fluoreszenz. Die hellgelben Lösungen färben sich jedoch am Licht, an der Luft und beim Erwärmen alsbald dunkel. Nach mehrmaliger Säulenfiltration erhalten wir zuerst eine gelbe kristalline Substanz vom Schmelzpunkt $95-98^{\circ}$. Weitere Untersuchungen, unter anderem auf der Dünnschichtplatte, zeigen jedoch, daß es sich hier um ein Gemisch von mindestens zwei Stoffen handelt. Die Komponente mit niedrigem Schmelzpunkt ist wiederum Diphenyldiacetylen. Die zweite Komponente fluoresziert in Lösung stark gelbgrün und ist sehr licht-, luft- und hitzeempfindlich.

Nach wochenlangen Operationen, wie Umfällen, Säulenchromatographie, fraktioniertem Kristallisieren, immer unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit, gelang es uns, den zweiten Stoff in wenigen Milligramm Ausbeute rein zu erhalten.

Die schwach gelb gefärbten Nadeln zeigen einen spontanen Zersetzungspunkt von 210° . In der Flamme zersprüht die Verbindung unter Feuererscheinung, wie man das bei anderen Polyacetylenverbindungen kennt. Das IR-Spektrum spricht für eine symmetrisch aufgebaute Substanz.



IR-Spektrum: Reaktionsprodukt aus
tetrachlorkohlenstoff und Phenyl-
acetylen.

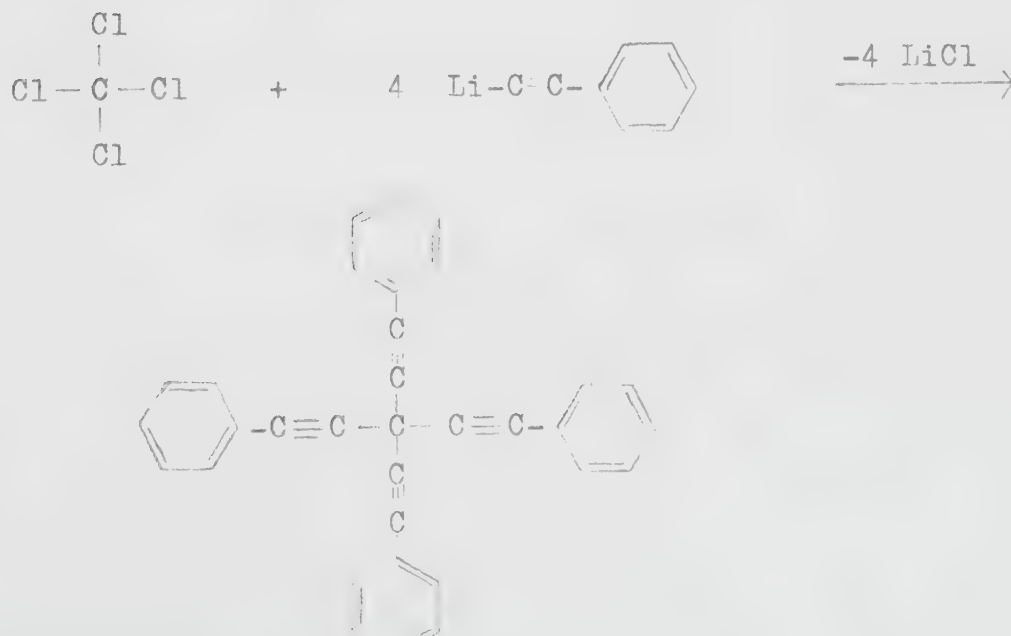
Das Auftreten einer zwar nicht starken, aber sehr deutlichen Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} ist trotz Symmetrie verständlich, denn jede Acetylengruppe schwingt gegen einen größeren Rest, wenn nur ein Kohlenstoffatom dazwischen steht.

Die Elementaranalyse erlaubt eine Summenformel von $\text{C}_{33}\text{H}_{20}$ für Tetraphenyläthynylmethan in guter Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte:

Ber.:	Gef.:
C = 95,15 %	C = 94,94 %
H = 4,84 %	H = 4,89 %

Das Molekulargewicht errechnet sich für $\text{C}_{33}\text{H}_{20}$ zu 416,49. Gefunden wurden nach der kryoskopischen Methode Werte zwischen 430 und 438.

Anhand dieser Tatsachen ließe sich vermuten, daß im Tetrachlorkohlenstoff durch die Phenylacetylen-Grignard-Verbindung und, wie wir feststellten, besser noch durch die Lithiumverbindung des Phenylacetylens, alle vier Chloratome substituierbar sind.



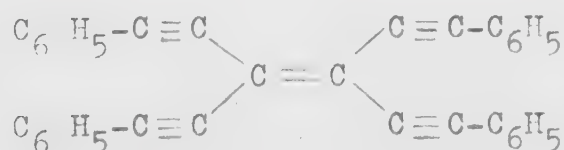
Ob die Reaktion in diesem Sinne verlaufen ist, gilt es jetzt zu beweisen. Dazu müssen die Reaktionen eindeutig sein, dürfen aber möglichst wenig Substanz verbrauchen.

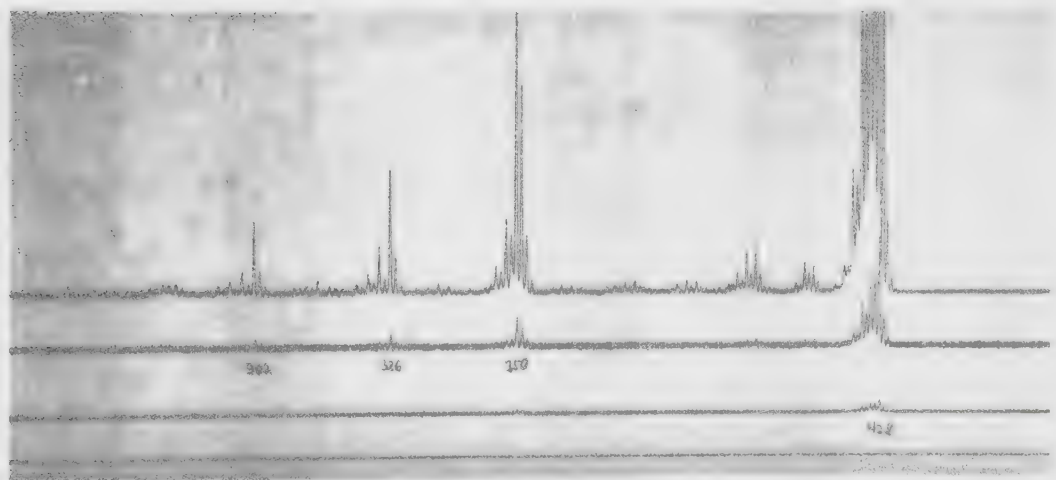
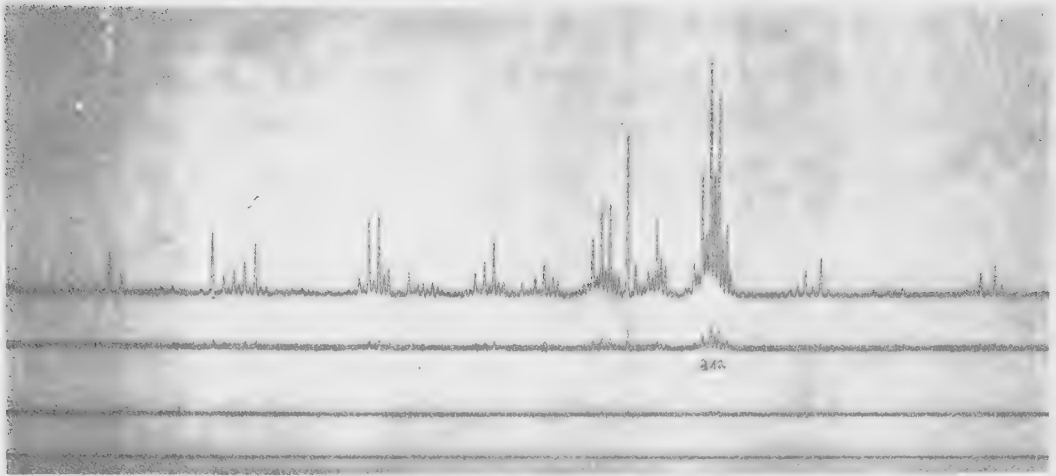
Als relativ einfache Reaktion bietet sich wieder die Diels-Alder-Addition an. Mit Tetracyclon könnten wir einen großen Massengewinn erzielen. Diese Reaktion verlangt aber Erwärmen über längere Zeit. Das hielt die Substanz nicht aus. Wir beobachteten am CO-Prüfröhrchen eine CO-Entwicklung, jedoch war wegen der gleichzeitig stattfindenden Zersetzung kein eindeutiges Reaktionsprodukt zu erhalten.

Beim Hydrieren unter milden Bedingungen mit Raney-Nickel als Katalysator stellten wir eine rasche Aufnahme von H_2 fest, aber bei der geringen Menge an eingesetzter Acetylenverbindung war ein Messen des aufgenommenen Wasserstoffs nicht genau genug. Eine Änderung in der Elementaranalyse ist unerheblich.

Ein NMR-Spektrum ist dann nichtssagend, wenn im Molekül nur Phenylwasserstoffe vorliegen.

Ein Massenspektrum brachte einen überraschenden neuen Gesichtspunkt. Als Molekulargewicht wurde nicht 416 sondern 428 gefunden. Genau ein Kohlenstoffatom mehr müßte im Molekül sein. Bei Annahme eines symmetrischen Aufbaus des Moleküls spricht das für ein vierfach substituiertes Äthylen:





Wenn wir außer der Molekularmassenzahl von 428 die vier eindeutigsten Massenzahlen des Spektrums deuten wollen, so sind sie folgendermaßen zuzuordnen:

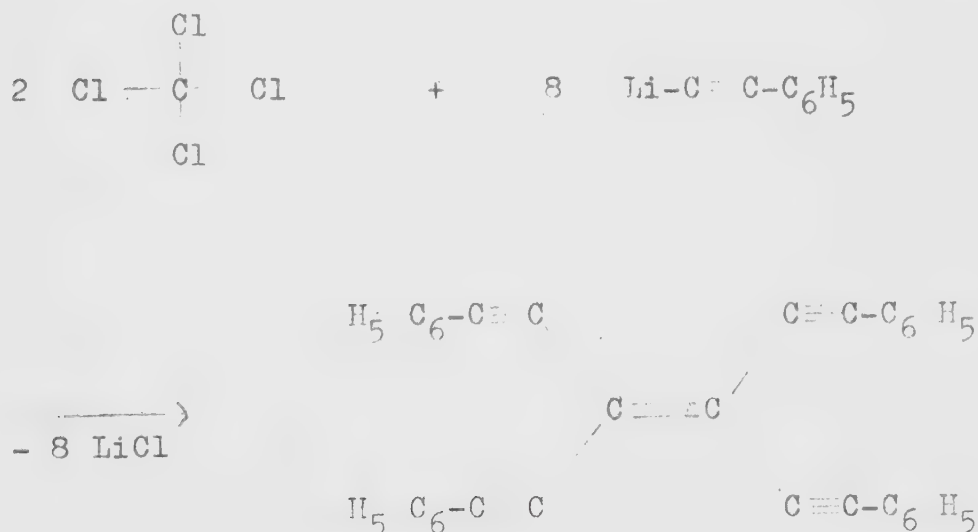
- | | | |
|-----|---|----------------------------|
| 77 | = | Phenyl |
| 244 | = | halbiertes Molekül |
| 326 | = | Rumpf minus Phenylacetylen |
| 350 | = | Rumpf minus Phenyl |

Das Massenspektrum wurde bei einer Temperatur von 250° im Hochvakuum aufgenommen. Diese Temperatur liegt 40° über der Zersetzungstemperatur der Substanz. (Eine Aufnahme bei niedrigerer Temperatur war nicht möglich, da der Stoff sich unter 250° nicht verdampfen ließ). Aus diesem Grund ist auch diese Aussage nicht unbedingt eindeutig.

Für $C_{34}H_{20}$ sieht eine Gegenüberstellung der berechneten mit den gefundenen Werten der Elementaranalyse so aus:

Ber.:	Gef.:
C = 95,29%	C = 94,94%
H = 4,70%	H = 4,89%

Wenn wir berücksichtigen, daß unser Stoff immer mit Diphenyldiacetylen zusammen auftritt und weiter annehmen, daß in diesem Fall das Diphenyldiacetylen nicht durch Luftoxydation der metallorganischen Verbindung entstanden ist, (es wurde unter Stickstoff gearbeitet), läßt sich folgende Reaktion vorschlagen:



Über den Mechanismus der Reaktion kann allerdings noch nichts gesagt werden.

Ist bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Phenylacetylen nicht das vierfach substituierte Methanderivat, sondern das Äthylenderivat entstanden, so müßte der gleiche Stoff durch Substitution von Tetrachloräthylen zu erhalten sein.

C.S.Marvel und Mitarbeiter⁽³⁶⁾ erlebten bei der Umsetzung von Lithiumbutyl mit Tetrachloräthylen eine heftige Explosion und warnen vor ähnlichen Umsetzungen. Wir setzten trotzdem Tetrachloräthylen unter ähnlichen Bedingungen wie beim Tetrachlorkohlenstoff mit Lithiumphenylacetylen um. Ohne Explosion erhielten wir ein Reaktionsgemisch, aus dem wir ähnliche gelbgrün fluoreszierende Lösungen gewannen, wie beim Tetrachlorkohlenstoff. Diese Lösungen färbten sich am Licht und in der Wärme dunkel, wie beim Tetrachlorkohlenstoff. Es ist uns jedoch bis heute noch nicht gelungen, daraus ein kristallisiertes Produkt zu erhalten.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit konnte weiter gezeigt werden, daß Halogenmethane unter relativ milden Bedingungen mit der Lithiumverbindung des Phenylacetylen sowohl, als auch mit der Grignard-Verbindung in Reaktion treten. Beim Jodmethan erhält man das erwartete schon bekannte Methylphenylacetylen.

Bei den Di- und Trihalogenmethanen führt die Reaktion schon bei Raumtemperatur zu starker Verharzung. Wir schließen jedoch nicht aus, daß unter besonderen Bedingungen, sowie entsprechender Mühe und Arbeit beim Aufarbeiten, auch hier eindeutige Reaktionsprodukte zu isolieren sind.

Der Tetrachlorkohlenstoff, auf den sich unsere Arbeit am meisten konzentrierte, liefert eine Polyacetylenverbindung. Sie wird mit Sicherheit in größerem Maße gebildet, als sie von uns isoliert werden konnte. Uns gelang es schon nach mehreren Versuchen, die Ausbeute, obwohl sie immer noch unbedeutend ist, um ein Vielfaches zu steigern.

Es wird sich bestimmt lohnen, weiter nach einem Verfahren zu suchen, diesen interessanten aber sehr empfindlichen Stoff in größeren Ausbeuten zu isolieren. Erst dann wird es auch möglich sein, die Struktur und den Mechanismus der Bildung eindeutig zu klären.

Anhang.

Es ist bekannt, daß metallorganische Verbindungen sauerstoffempfindlich sind. Ein Einleiten von Sauerstoff in Lösungen von Grignard-Verbindungen zu präparativen Zwecken ist uns bisher nicht bekannt.

Im Verlaufe unserer Arbeit machten wir die schon erwähnte Feststellung, daß aus der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung durch Luftsauerstoff das Diphenyldiacetylen entsteht.

Wir stellten auf dem gewohnten Weg die Phenylacetylen-Grignard-Verbindung her und leiteten aus einer Bombe langsam getrockneten Sauerstoff in die Lösung ein. Ein Aufsieden des Lösemittels ließ eine Reaktion erkennen. Nach etwa zwanzig Minuten kühlte sich das Reaktionsgemisch im Sauerstoffstrom wieder ab. Die Reaktion war beendet. Nach Aufarbeiten erhielten wir Diphenyldiacetylen in fast 50 %iger Ausbeute.

Zum Vergleich setzten wir analog drei weitere gerade greifbare Halogenverbindungen um und erhielten:

- a) Aus Brombenzol in etwa 80 %iger Ausbeute das Diphenyl. Aus dem Phenyl-MgBr nach Merck erhielten wir nahezu quantitativ Diphenyl.
- b) Aus p-Chlordiphenyl in über 40 %iger Ausbeute das Quaterphenyl.
- c) Aus 4,4'-Dibromdiphenylmethan ein Polymeres. Hier konnte das Reaktionsprodukt allerdings nicht eindeutig aufgeklärt werden, denn die Reaktionslösung wurde nach kurzer Zeit so zähflüssig, daß nicht bis zum Reaktionsende Sauerstoff eingeleitet werden konnte.

EXPERIMENTELLER - TEIL

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Kupferblock verwendet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die zu analysierenden Substanzen wurden in einer Trockenpistole über P_2O_5 getrocknet.

1) 6-Chlor-2,4-Diphenyläthynyltriazin-(1,3,5)

In einem 1l-Dreihalskolben mit Rührer und KOH-Trockenrohr werden etwa 500ml Ammoniak kondensiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze Eisennitrats werden bei -50° unter Rühren portionsweise 2,1g (0,3 Mol) Lithium eingetragen. Nach Zugabe der ersten Portion färbt sich die Reaktionslösung tiefblau. Man wartet dann mit der nächsten Portion bis Entfärbung eingetreten ist. Nachdem alles Lithium eingetragen ist und die Lösung sich endgültig entfärbt hat, wird das NH_3 verdampfen lassen. Bevor das LiNH_2 ganz trocken wird, gibt man 200 ml Tetrahydrofuran und 30,6g (0,3 Mol) Phenylacetylen zu. Das Gemisch wird erwärmt bis zur beginnenden Gasentwicklung. Wenn die NH_3 -Entwicklung nachläßt, wird unter Durchleiten von Stickstoff gekocht, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist.

Die Reaktionslösung wird auf -50° abgekühlt. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff werden 18g (0,1 Mol) Cyanurchlorid in 150 ml THF dazugetropft. Nach Zusatz einer Spatelspitze von Cu-I-chlorid wird das Gemisch einige Stunden bei -50° gehalten, dann läßt man die Temperatur langsam (über Nacht) auf Zimmertemperatur kommen. Die jetzt braune Lösung steht dann gut verschlossen etwa 48 Stunden bei Raumtemperatur.

Im Scheidetrichter wird dann auf mit HCl angesäuertes Eiswasser gegossen und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Am Rotavapor im Wasserbad werden Äther, Tetrahydrofuran und nicht umgesetztes Phenylacetylen abdestilliert.

Aus dem dunkelbraunen zähflüssigen Öl wird nach mehrmaliger Säulenfiltration einer benzolischen Lösung über Al_2O_3 und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther das 6-Chlor-2,4-diphenyläthinyltriazin-(1,3,5) erhalten.

Ausbeute: 3,6g (12 % d.Th.)

Schmp. = 167-69°.

Die fast farblosen Nadeln färben sich beim Stehen an der Luft bald rotbraun.

Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 73,10 %	C = 73,30 %
H = 3,02 %	H = 3,09 %
N = 12,89 %	N = 12,90 %
Cl = 10,09 %	Cl = 10,88 %

Das Molekulargewicht wurde berechnet zu 325 , gefunden wurde nach der kryoskopischen Methode 334.

2) Diels-Alder-Addukt 1 mit Tetracyclon.

0,32 g (0,01 Mol) 6-Chlor-2,4-diphenyläthinyltriazin-(1,3,5) und 0,8 g (0,02 Mol + etwas Übersch.) Tetraphenylpentadienon werden in wenig Xylol gelöst und drei Tage unter Rückfluß gekocht. An einem Dräger-Gasprüf Röhrchen ist Kohlenoxydentwicklung nachzuweisen. Das Xylol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Reaktionsprodukt über eine kleine Säule mit Al_2O_3 in Benzol gereinigt.

Das Diels-Alder-Addukt läuft als farblose Front vor dem violetten Tetracyclon.

Ausbeute: 0,8 g (etwa 80 % d.Th.)

Die farblosen Prismen aus Benzol/Petroläther haben einen Schmelzpunkt von 416° .

Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 37,56 %	C = 37,70 %
H = 4,90 %	H = 5,02 %
N = 4,03 %	N = 4,05 %
Cl = 3,44 %	Cl = 3,32 %

Das Molekulargewicht wurde zu 1027 berechnet, gefunden wurde nach der kryoskopischen Methode 1062.

3) 2,4-Diphenyläthinyll-6-äthoxy-triazin-(1,3,5).

0,32g (0,01 Mol) 2,4-Diphenyläthinyll-6-chlor-triazin werden in 10 ml Äthylalkohol abs. etwa zehn Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wird in Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Al_2O_3 filtriert. Neben unverändertem Ausgangsstoff werden 0,1g (etwa 30 %) 2,4-Diphenyläthinyll-6-äthoxy-triazin-(1,3,5) erhalten.

Schmp. 135° .

Elementaranalyse:

Ber.:	Gef.:
C = 77,52 %	C = 77,41 %
H = 4,64 %	H = 4,65 %
N = 12,90 %	N = 12,89 %
O = 4,91 %	Rest = 4,96 %

4) 2,4-Dihexinyll-6-chlor-triazin-(1,3,5)

Hexinyll-Lithium wird analog 1) hergestellt. In einer 0,3 molaren Lösung in Tetrahydrofuran werden bei -50° unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 13g (0,1 Mol) Cyanurchlorid in 100 ml THF getropft. Nach Zugabe einer Spatelspitze Cu-I-chlorids, läßt man die Reaktionslösung sich über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmen. Sie steht dann gut verschlossen weitere 50 Stunden bei Raumtemperatur. Dann wird analog 1) aufgearbeitet.

Aus drei solchen Ansätzen wurde eine winzige Menge, etwa 10 mg, weißer Nadeln isoliert.

Schmp. $152-53^{\circ}$.

Elementaranalyse (Mikro C,H,N)

Ber.:	Gef.:
C = 65,32 %	C = 65,69 %
H = 6,57 %	H = 6,63 %
N = 15,23 %	N = 15,48 %
Cl = 12,85 %	Rest = 12,15 %

5) 1-Phenylpropin.
(Mit Li-phenylacetylen)

1,4g Li (0,2Mol) werden in flüssigem NH_3 zu LiNH_2 umgesetzt, das LiNH_2 mit 20,4g Phenylacetylen in 100ml THF zum Li-salz. nach Vertreiben des Ammoniaks werden 28,4g (0,2 Mol) Methyljodid in 50 ml THF bei Zimmertemperatur dazugetropft. nach etwa 8-stündigem Kochen, unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff, wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird über CaCl_2 getrocknet. nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

$Kp_{11} = 69^\circ$ (Lit.: $Kp_{11} = 70^\circ$)

Ausbeute: 14,2 g (62 % d.Th.)

6) 1-Phenylpropin.
(Mit Phenylacetylen-MgBr)

a) Darstellung der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung.

In einem 500ml-3-Halskolben werden 5g (0,2 Mol) Magnesium, 1 Körnchen Jod und 20 ml THF vorgelegt, dann werden 22g (0,2 Mol) Äthylbromid in 30 ml THF zugetropft. Die Reaktion springt nach Zugabe von etwa 5 ml Lösung an, jetzt wird das Zutropfen so dosiert, daß die Reaktion in Gang bleibt. Nachdem alles zuge- tropft ist, wird noch etwa 15 Minuten gekocht. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abge- kühlt und 20,4g (0,2 Mol) Phenylacetylen, gelöst in 50ml THF, werden langsam dazugetropft. Das Reaktions- gemisch erwärmt sich sofort unter heftiger Gasent- wicklung (Äthan). Wenn alles Phenylacetylen zuge- tropft ist, wird noch eine Stunde gekocht.

- b) Umsetzung der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung mit Methyljodid.

Die nach a) dargestellte Reaktionslösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und 28,4g (0,2Mol) Methyljodid in 50 ml Äther werden während 30 Minuten dazugetroppt. Das Reaktionsgemisch wird nun unter Rühren etwa 10 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

$Kp_{11} = 69^\circ$.

Ausbeute: 13,6g (58%)

- 7) Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Li-Phenylacetylid.

Aus 2,8 g (0,4 Mol) Lithium wird analog 1) in flüssigem NH_3 das LiNH_2 hergestellt, das dann in 200 ml THF mit 40,8 g (0,4 Mol) Phenylacetylen zum Li-Phenylacetylid umgesetzt wird. Nach Vertreiben des Ammoniaks durch Kochen unter Durchleiten von Stickstoff wird die Lösung auf -50° abgekühlt.

15,4 g (0,1 Mol) Tetrachlorkohlenstoff, in 50 ml Äther gelöst, werden jetzt zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch, unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff, sich nun langsam (über Nacht) auf Zimmertemperatur erwärmen. Das Reaktionsgefäß wird jetzt fest verschlossen und für drei Tage in einem dunklen Schrank bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Mit eiskalter, verdünnter Salzsäure wird das braune Reaktionsgemisch dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird über CaCl_2 getrocknet.

Am Rotationsverdampfer im Wasserbad werden Äther, THF und nicht umgesetztes Phenylacetylen abdestilliert. Das braune Öl wird mit Alkohol extrahiert. Man erhält eine gelbe wunderschön fluoreszierende Lösung. Aus diesem Extrakt wird nun in langwierigen Operationen, wie Säulenfiltrationen einer benzolischen Lösung, fraktioniertem Kristallisieren aus Benzol/Petroläther und Säulenfiltration einer Lösung in Petroläther über Al_2O_3 neben viel Schmieren und Diphenyldiacetylen eine schwach gelb gefärbte Substanz isoliert. Sie fluoresziert stark gelbgrün (in Lösung) und ist sehr licht-, luft- und hitzeempfindlich.

Schmp. = 210° unter spontaner Zersetzung. In der Flamme versprüht sie unter Feuererscheinung.

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{20}$)

Ber.:	Gef.:
C = 95,15 %	C = 94,94 %
H = 4,84 %	H = 4,89 %

Nach kryoskopischer Methode wurden Werte für das Molekulargewicht gefunden zwischen 430 und 438.

Ein Massenspektrum aufgenommen bei 250° im Hochvakuum (40° über der Zersetzungstemperatur) zeigt ein Molekulargewicht von 428. Das entspricht einer Summenformel von $\text{C}_{34}\text{H}_{20}$.

8) Darstellung von Diphenyldiacetylen.

In die Grignard-Lösung, hergestellt nach 6a aus 20,4 g (0,2 mol) Phenylacetylen, wird langsam aus einer Bombe über H_2SO_4 getrockneter Sauerstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Nach etwa 20 Minuten kühlt sich die Lösung im O_2 -Strom wieder ab. Die Reaktion ist beendet. Es wird mit verünnter HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Neben nicht umgesetztem Phenylacetylen werden nach Umkristallisieren aus Essigsäure und Alkohol/Wasser 9,8 g (knapp 50 %) Diphenyldiacetylen gewonnen.
Schmp. 85° .

9) Darstellung von Diphenyl.

Analog 8 in die ätherische Grignardlösung aus 15,7g Brombenzol Sauerstoff eingeleitet.

Ausbeute: 6,8 g Diphenyl (90%).
Schmp. 69° .

10) Darstellung von Quaterphenyl.

Analog 8 in die Grignardlösung aus 9,4 g p-Chlor-diphenyl Sauerstoff eingeleitet.

Ausbeute: 3,1g (40%) Quaterphenyl.
Schmp. 320°

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s .

- (1) V.L. Mur, Uspechi chim, Engl.Übersetzung,
Russian Chemical Reviews, 33, Nr.2,
S.92 - 103, 1964
- (2) K.Matsui u. J.Soc.Org.Synth.Chem., Japan,
I.Sakamoto, 18, 175 (1960)
- (3) H.E.Fierz-David, J.Soc.Dyers and Colourists,
53, 424 (1937)
- (4) D.W.Davies, trans.Faraday Soc., 51, 449 (1955)
- (5) J.R.Dudley, J.Am.chem.Soc., 73, 2986 (1951)
J.T.Thurston,
F.C.Schaefer,
D.Holm-Hansen,
r.C.Hull,
P.Adams,
- (6) E.Ott, Ber., 52, 658 (1919)
- (7) W.Ried, Org.chem.Inst.Frankfurt, Disserta-
A.Göbel, tion 1967, noch unveröffentlicht
- (8) M.Goi, J.Soc.Org.Synth.Chem., Japan,
18, 327 (1960)
- (9) R.Neidhardt Skriptum der Vorlesung von Prof.
Th.Wieland, Frankfurt (1966)
- (10) O.Diels u. Einf.in die org.Chemie, 21.Aufl.
W.Ruske 1966, Verlag Chemie, S.122 f
- (11) C.K.Ingold, Soc., 119, 1228 (1921)
W.J.Powell
- (12) C.S.Marvel, J.Am.chem.Soc., 49, 2325 (1927)
F.D.Hager,
D.D.Coffman,
- (13) H.Bieling, J.pr., (4) 28, (1965), Nr.5-6,
W.Badüchel, S. 325-340
G.Wenzel,
H.Bayer,
- (14) W.Bilthey, J.prakt.Chem., 123, 139 (1930)
r.Quint,
- (15) J.J.Dudkowski, J.Org.Chem., 17, 201-206 (1952)
E.J.Becker
- (16) A.Ostrogovich, Ch.Z., 36, 739 (1912)

- (17) R.J.Tedeschi, J.Org.Chem., 29, 2051-53 (1964)
A.E.Brown
- (18) L.F.Fieser, Lehrbuch der org.Chemie, 4.Aufl.
M.Fieser (1960), S.90 ff
- (19) Ch.Grundmann, Ann., 577, 77ff (1952)
G.Weisse,
S.Seide,
- (20) Z.B.Meyer- Lehrbuch der org.Chemie, 2.Aufl.,
Jakobsen, Bd.1,II, S.1330
- (21) Houben-weyl, Methoden der org.Chemie, 3.Aufl.,
Bd.2, S.632 ff
- (22) Ch.Moureu, C.r., 151, 946
M.Bougrand
- (23) Ch.Moureu, Bl.(4) 27, 904
R.L.Brown,
- (24) L.Claissen, Ber., 20, 2196 (1887)
- (25) E.Ott, Ber., 52, 661 (1919)
- (26) W.Ziegenbein "Einf.der Äthinyll-und Alkinyll-
gruppe in org.Verb.".,Verlag Chemie,
1963, S.10ff
- (27) K.E.Schulte, Ber., 87, 964 (1954)
K.P.Reiss,
- (28) M.Kracht, D B P 944 311, vom 18.2.55/14.6.56,
H.Pasedach, B A S F, C.1958, 6392
- (29) J.V.Nef, Ann., 310, 333 (1900)
- (30) Ch.D.Hurd, J.Org.Chem., 23, 1087 (1958)
A.Tockman,
- (31) W.Ziegenbein "Einf.der Äthinyll- u.Alkinyllgruppe
in org.Verb.".,verlag Chemie,
1963 S. 130
- (32) Beilstein, 5, 514, II, 408
- (33) J.J.Dudkowski, J.org.Chem, 17, 201-206 (1952)
L.J.Becker,
- (34) Ch.Moureu, A.ch., (8) 7, 545
- (35) G.Dilthey, Ber., 68, 1159 (1935)
G.Schommer,
G.Hörschen,
H.Dierichs,

- (36) G.F.Hennion, J.Am.chem.Soc., 65, 1847 (1943)
E.P.Bell
- (37) C.S.Marvel, J.Am.chem.Soc., 49, 2323 (1927)
F.D.Hager,
D.D.Coffman

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.
Walter Ried, sage ich für die Überlassung des Themas,
sowie für die unermüdliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
Czerny, Dänzer, Fischer, Fritz, Gleu, Hartmann, O'Daniel,
Ried, Royen, Sauer, Schläfer, Schmidt-Thomé, Wieland
und Winnacker.

Ihnen allen sei an dieser Stelle für meine Ausbildung
gedankt.

Lebenslauf.

Am 30.4.1932 wurde ich als einziges Kind des Bäckermeisters Gustav Karl Schnierle und dessen Ehefrau Marie geb. Laubhold in Düdelsheim/Oberhessen geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Düdelsheim von 1938 bis 1942 wurde ich Schüler des Wolfgang-Ernst-Realgymnasiums der Kreisstadt Büdingen. Im März 1943 verstarb mein Vater. 1952 legte ich an der Wolfgang-Ernst-Schule in Büdingen die Reifeprüfung ab.

Von 1952 bis Herbst 1953 arbeitete ich in den Farbwerken Hoechst und nahm im Wintersemester 1953/54 mein Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main auf. Hier legte ich 1960 das Vorexamen und 1963 das Diplomchemiker Hauptexamen ab. Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Walter Ried fertigte ich vom Oktober 1963 bis April 1965 meine Diplomarbeit und vom April 1965 bis April 1967 die Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität an. Ich bin seit 1962 verheiratet und seit April 1965 als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie beschäftigt.

